

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-533893

(P2013-533893A)

(43) 公表日 平成25年8月29日 (2013. 8. 29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 32/00 (2006.01)</b>	C08F 32/00	4 J 0 0 2
<b>C08L 45/00 (2006.01)</b>	C08L 45/00	4 J 1 0 0
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 5 7 5	5 F 1 4 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2013-503824 (P2013-503824)	(71) 出願人	303043461 プロメラス, エルエルシー アメリカ合衆国 オハイオ 44141, ブレックスビル, ブレックスビル ロー ド 9921
(86) (22) 出願日	平成23年4月5日 (2011. 4. 5)	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(85) 翻訳文提出日	平成24年12月4日 (2012. 12. 4)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/031178	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開番号	W02011/127014	(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行
(87) 国際公開日	平成23年10月13日 (2011. 10. 13)		
(31) 優先権主張番号	61/341, 810		
(32) 優先日	平成22年4月5日 (2010. 4. 5)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノルボルネン型ポリマー、それらの組成物、およびこのような組成物を用いたリソグラフィープロセス

## (57) 【要約】

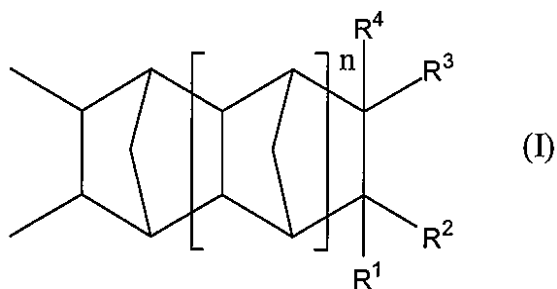
本発明による態様は、浸漬リソグラフィープロセスに有用な非自己画像化可能ノルボルネン型ポリマー、このようなポリマーを製造する方法、このようなポリマーを用いた組成物、およびこのような組成物を利用する浸漬リソグラフィープロセスを提供する。より詳しくは、本発明の態様は、浸漬リソグラフィープロセスにおいてホトレジスト層に上層するトップコート層を成形するのに有用なノルボルネン型ポリマーおよびその方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

非自己画像化可能ポリマーであって、式 I：

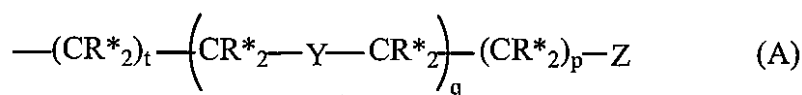
## 【化 1】



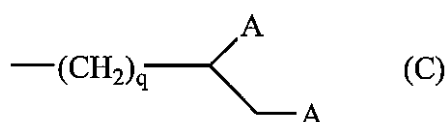
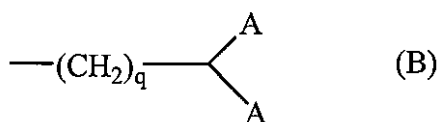
10

[ 式中、 $n$  は、 $0 \sim 5$  までの整数であり； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、各々独立して、水素、線状または分枝状アルキル基、線状または分枝状ハロアルキル基、または式 A、式 B および式 C：

## 【化 2】



20



30

( 式中、 $Z$  は、 $11$  未満の  $pK_a$  を有するブロンステッド (Bronsted) 酸基であり； $Y$  は、 $O$  または  $S$  であり； $t$  は、 $0 \sim 5$  の整数であり； $p$  は、 $0 \sim 3$  の整数であり； $q$  は、各々独立して、 $1 \sim 3$  の整数であり； $R^*$  は、独立して、水素、メチル基またはエチル基であり；そして式 B および式 C 中の  $A$  は各々、上に定義の式 A によって表される基である ) によって表される基の一つである ]

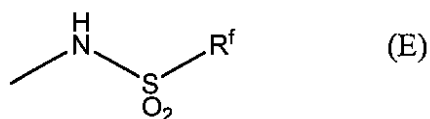
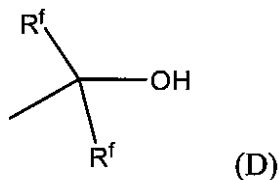
によって表されるノルボルネン型反復単位を含み；但し、少なくとも一つのノルボルネン型反復単位について、 $R^1 \sim R^4$  の一つは、式 A、式 B または式 C の一つによって表される基であるという条件付きである非自己画像化可能ポリマー。

## 【請求項 2】

$Z$  が、式 D、式 E または式 F：

40

【化 3】



10

(式中、 $R^f$  は、独立して、 $C_n Q_{2n+1}$  であり、ここにおいて、 $Q$  は、独立して、 $F$  または  $H$  であり；但し、少なくとも一つの  $Q$  は  $F$  であるという条件付きであり；そしてここにおいて、 $n$  は、独立して、 $1 \sim 4$  の整数である)

によって表される基の一つより選択される、請求項 1 に記載の非自己画像化可能ポリマー。

20

【請求項 3】

$Y$  が、酸素である、請求項 2 に記載の非自己画像化可能ポリマー。

【請求項 4】

$Z$  が、式 D によって表される基である、請求項 3 に記載の非自己画像化可能ポリマー。

【請求項 5】

前記最初のノルボルネン型反復単位とは異なる少なくとも一つの追加のノルボルネン型反復単位を更に含む、請求項 3 に記載の非自己画像化可能ポリマー。

【請求項 6】

$Z$  が、式 D によって表される基である、請求項 5 に記載の非自己画像化可能ポリマー。

【請求項 7】

$2,000 \sim 80,000$  の分子量 ( $M_w$ ) を有する、請求項 3 に記載の非自己画像化可能ポリマー。

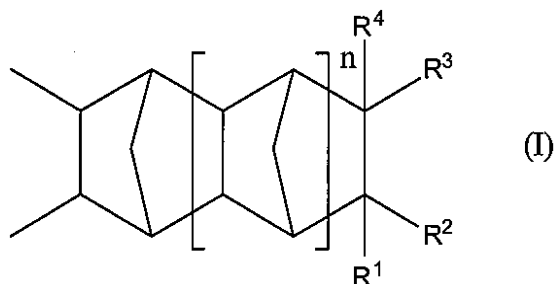
30

【請求項 8】

非自己画像化可能ポリマーを製造する方法であって、

反応容器に、最初のノルボルネン型モノマーであって、式 I :

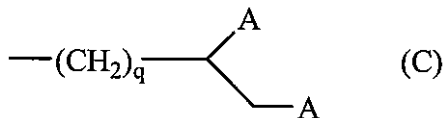
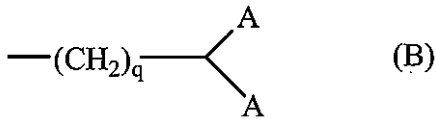
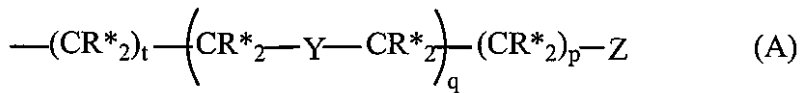
【化 4】



40

[ 式中、 $n$  は、 $0 \sim 5$  までの整数であり； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、各々独立して、水素、線状または分枝状アルキル基、線状または分枝状ハロアルキル基、または式 A、式 B および式 C :

【化 5】



(式中、Zは、11未満の $pK_a$ を有するBronsted酸基であり；Yは、OまたはSであり；tは、0～5の整数であり；pは、0～3の整数であり；qは、各々独立して、1～3の整数であり； $R^*$ は、独立して、水素、メチル基またはエチル基であり；そして式Bおよび式CのAは各々、上に定義の式Aによって表される基である)

によって表される基の一つである]

によって表され；但し、少なくとも一つのノルボルネン型反復単位について、 $R^1 \sim R^4$ の一つは、式A、式Bまたは式Cの一つによって表される基であるという条件付きであるノルボルネン型モノマーを入れ、

更に、反応容器に、適当な溶媒、触媒を入れ、さらに任意の助触媒を入れてもよく；

反応容器内容物に攪拌を行って、反応溶液を形成させ；そして

溶液に、熱および連続攪拌を、前記最初のノルボルネン型モノマーの重合を引き起こすのに十分な時間行うこと

を含む方法。

【請求項9】

反応容器に、一つまたはそれを超える他のノルボルネン型モノマーであって、前記最初のノルボルネン型モノマーとは構造的に異なっている該他のモノマーを入れることを更に含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

トップコート組成物であって、請求項4に記載の非自己画像化可能ポリマーおよび流延用溶媒を含むトップコート組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本発明による態様は、概して、ノルボルネン型ポリマー、このようなポリマーを製造する方法、このようなポリマーを用いた組成物、およびこのような組成物を利用するリソグラフィプロセスに関する。より詳しくは、このような態様は、保護層として浸漬リソグラフィプロセスに有用であるノルボルネン型ポリマー、それらの組成物、およびこのようなポリマー組成物を用いたリソグラフィプロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

[0002]過去において、より小さい特徴サイズを達成する方法は、より短い波長を有するリソグラフィ放射線源を選択し、リソグラフィシステムのレンズまたはそれらの組み合わせの開口数(numerical aperture)(NA)を増加させることであった。これら方法は、波長の減少および/またはNAの増加各々について成功したが、このような変化を利用することに関連した問題は、克服するのがますます難しくなってきた。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 3 】

[0003]最近、より短い波長、例えば、157nmを有する新しいリソグラフィー放射線源を選択することよりもむしろ、現行の193nm標準源の分解能を、浸漬リソグラフィープロセスの使用によって拡張しうると考えられるということが示唆された。このような浸漬リソグラフィープロセスは、リソグラフィー手段の最終レンズと、暴露されている支持体との間の通常の「空隙 (air gap)」を、液体、例えば、水で置き換える。空気の場合よりはるかに大きい屈折率を有する水は、それ以外に可能であると考えられるよりも高い開口数 (NA) レンズの維持しながらの使用および許容しうる焦点深度 (depth of focus) (DOF) を考慮している。したがって、45nmまたはそれ未満の最小特徴サイズは、このようなアプローチで達成しうると考えられる。

10

## 【 0 0 0 4 】

[0004]しかしながら、超小形電子デバイス製作用の浸漬リソグラフィーの納得のいく実行は、解決する必要がある新しい問題を与える。例えば、典型的に、ミクロリソグラフィープロセス中に暴露されている支持体は、リソグラフィー手段レンズに関して高速で繰り返し再配置されて、支持体の全ての部分の完全な暴露を適時に達成する。前述の液体 (本明細書中において「浸漬流体」、「浸漬基材 (immersion medium)」または「IM」とも称される) の添加で、再配置によって生じるこのような流体の残留物が認められたが、それは、画像化欠点の可能性のある原因である。このような再配置に関連した欠点は、再配置の速度を減少させることによって減少するまたは排除されもするかもしれないが、移動速度 (走査性 (scanability)) のこのような減少は、リソグラフィー手段が完全に暴露しうる時間当たりの支持体数の許容し得ない減少を引き起こすと考えられる。

20

## 【 0 0 0 5 】

[0005]IM残留物および走査性に関する問題に加えて、IMの使用は、画像化またはホトレジスト層と直に接触しているこのような流体によって生じることがありうる問題に関する懸念も生じ、それは、所望の画像を与えるその層の能力の減少をもたらすことがありうる。例えば、このような問題には、特に、(1) ホト酸発生剤 (photoacid generator) (PAG) および PAG ホト産物 (photoproduct) などの低分子の、ホトレジスト薄膜からIM中への浸出、および(2) 浸漬基材またはその成分のホトレジスト薄膜中への吸収が含まれうる。

## 【 0 0 0 6 】

30

[0006]浸漬リソグラフィーに関連したこれらおよび他の問題の排除または減少について研究されてきた一つの方法は、IMを受容するためのホトレジスト薄膜に上層して置かれる介在層の使用である。「トップコート」または「保護層」とも称されるこのような介在層は、したがって、ホトレジスト層からの低分子の浸出またはこのような層中へのIMの吸収によって生じるかもしれない何らかの画像化問題を防止するまたは大きく減少させることができる。走査性に関して、トップコートの使用は、このような材料の設計が、手段の移動速度の速度減少をほとんどまたは全く伴うことなく、IM残留物の可能性を排除するまたは大きく減少させるのに必要な具体的な性質を有することを可能にする。

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

40

## 【 0 0 0 7 】

[0007]このような「トップコート」または「保護層」に用いられる材料は、浸漬ホトリソグラフィープロセス (photolithographic process) 中に浸漬流体からホトレジスト層を保護するのに役立つはずである。このような材料は、下にあるホトレジスト層上の画像の現像の前または際に、容易に除去可能でもあるべきである。

## 【 0 0 0 8 】

[0008]本発明による態様を、以下の添付図面に関して下に記載する。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 [0009] 図 1 は、レンズ要素を示している浸漬リソグラフィーシステムの代表であ

50

って、矢印方向の移動、レジスト層およびレジスト層とレンズ要素との間の双方の流体（浸漬基材）、並びに、レジスト層の非保持浸漬流体上層部分を有するものである；そして【図2】[0010]図2は、表面上にある小滴に関する接触角（CA）および滑り角（SA）を識別する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

[0011]本発明の代表的態様を、実施例、請求の範囲および前述の図面に関して記載する。このような代表的態様のいろいろな修飾、適応または変更は、このようなものが開示されるように当業者に明らかになることができる。本発明の内容に頼る且つこれら内容がそれによって当該技術分野を前進させたこのような修飾、適応または変更は全て、本発明の範囲内であると考えられるということは理解されるであろう。

10

【0011】

[0012]本明細書中で用いられる「ある（a, an）」および「その」という冠詞は、特に且つ明確に一つの意味に制限されない限り、複数の意味を包含する。

[0013]本明細書中で用いられる「基（group または groups）」という用語は、化合物および/または代表する化学構造/式に関して用いられた場合、一つまたはそれを超える原子の配列を意味する。

【0012】

[0014]本明細書中で用いられる重量平均分子量（ $M_w$ ）および数平均分子量（ $M_n$ ）などのポリマーの分子量値は、ポリスチレン標準を用いたゲル透過クロマトグラフィーによって決定される。

20

【0013】

[0015]本明細書中で用いられる多分散性指数（PDI）値は、ポリマーの重量平均分子量（ $M_w$ ）対数平均分子量（ $M_n$ ）の比率（すなわち、 $M_w / M_n$ ）である。

[0016]特に断らない限り、本明細書中で用いられる分量、反応条件等に関する数、値および/または表現は全て、いずれの場合にも、「約」という用語によって修飾されると理解されるであろう。更に、いろいろな数値範囲および比率は、本特許出願において開示される。このようなものが連続的である場合、それらは、その範囲または比率の最小値および最大値、並びに、このような最小値および最大値間の全ての値を包含する；それら範囲または比率が整数を示す場合、このようなものは、最小値および最大値、およびこのような最小値および最大値間の全ての整数を包含する。更に、本明細書中に開示されている範囲または比率は全て、そこに包含されるいずれかおよび全ての部分範囲または部分比率を包含すると理解されるはずである。例えば、「1～10」と述べられている範囲または比率は、1の最小値および10の最大値（を含めた）間のいずれかのおよび全ての部分範囲、すなわち、1またはそれを超える最小値で始まり且つ10またはそれ未満の最大値で終わる全ての部分範囲または部分比率であって、1～6、1、3、5～7、8および5、5～10などであるがこれに制限されるわけではないものを包含すると考えられるはずである。特に断らない限り、本明細書および請求の範囲に規定のいろいろな数値範囲は、このような値を得る場合に遭遇する測定のいろいろな不確定性を反映する近似値である。

30

【0014】

[0017]更に、本明細書中に態様または実施例が記載されている場合、このような態様または実施例は、本発明を、このような態様または実施例の説明に示される境界および限界の範囲内に限られるとして制限するものではないということは理解されるであろう。むしろ、このような説明は、詳しく説明する目的で与えられていると理解されるであろう。

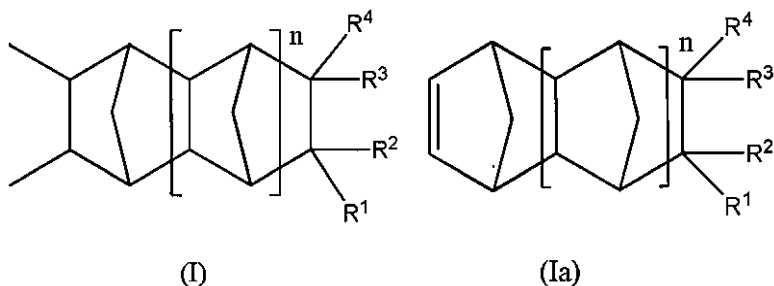
40

【0015】

[0018]本発明による態様は、ノルボルネン型モノマー（式Ia）から誘導される反復単位（式I）

【0016】

## 【化 1】



## 【0017】

10

(式中、 $n$ は、0～5の整数であり、そして $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、各々独立して、水素または下に定義されるであろう側鎖状基である)を有するポリマーを包含する。

## 【0018】

[0019]式Iによる反復単位を包含するポリマーは、概して、「ノルボルネン型」または「NB型」ポリマーと称されるが、この場合、「NB」という略語は、ノルボルネンを意味するのに用いられる。このような合成ポリマーまたは樹脂は、概して、上の構造式Iaによって表される且つ下の説明で更に詳しく説明されるような一つまたはそれを超える適当なノルボルネン型モノマーのビニル付加重合によって形成される。

## 【0019】

20

[0020]「非自己画像化可能ポリマー」という用語は、支持体上の本質的に一様な厚みを有する薄膜または層へと形成された場合に、直接照射、例えば、193ナノメートル( $nm$ )または157 $nm$ 放射線源による照射によって画像化可能でないポリマーまたは樹脂を意味する。

## 【0020】

[0021]「トップコート材料」または「トップコート組成物」という用語は、本明細書において同じ意味に用いられ、そして非自己画像化可能ポリマーを包含する材料または組成物を意味する。このような組成物は、浸漬リソグラフィプロセス中に、ホトレジスト層上に、このようなホトレジスト層を保護する薄膜または層を形成するのに有用である。このようなトップコート層または薄膜は、したがって、非自己画像化可能である。

30

## 【0021】

[0022]「浸漬材料」、「浸漬基材」および「浸漬流体」という用語は、本明細書において同じ意味に用いられ、そして暴露放射線経路において、放射線を集中させ且つ方向付けるのに用いられるレンズと、図1に示されるように上に置かれる画像化可能層(ホトレジスト層)を有する支持体との間の空気を置き換えるのに用いられる液体を意味する。その流体は、空気より大で且つリソグラフィ手段のレンズと支持体の上方表面との間に置かれるいずれかの層より小さい屈折率を有する。

## 【0022】

[0023]「非保持浸漬材料」、「非保持浸漬基材」および「非保持浸漬流体」という用語は、本明細書において同じ意味に用いられ、そしてリソグラフィ手段のレンズと支持体の上方表面との間に置かれる浸漬基材から分離されている浸漬材料の部分の意味する。このような非保持浸漬流体は、図1に示されている。この定義に加えて、「走査性(Scannability)」および「走査速度耐久性(Scan Speed Durability)」という用語も、本明細書において同じ意味に用いられ、そして支持体の部分を画像形成性放射線へ暴露するプロセス中に支持体がレンズに関して移動する相対速度を意味する。浸漬基材が存在する場合、走査性には、いずれかの非保持浸漬材料が形成されるか否かが含まれる。例として、浸漬リソグラフィプロセスについて、高走査性の呼称は、許容しうる相対速度で形成される非保持浸漬材料がほとんどまたは全く認められないということの意味する。

40

## 【0023】

[0024]「接触角(Contact Angle)」および「滑り角(Sliding Angle)」という用語は

50

、図 2 の場合のように識別される角を意味する。更に、「転り角 (Rolling-down Angle)」という用語は、本明細書中において「滑り角」という用語と同じ意味に用いられる。

【 0 0 2 4 】

ポリマー

[0025]本発明によるポリマー態様は、下に示される式 I で表される反復単位を有する非自己画像化可能ノルボルネン型ポリマーを包含する。ポリマー組成物態様は、少なくともこのようなポリマー態様および流延用溶媒を包含し、この場合、このようなポリマー組成物態様は、予め形成されたホトレジスト層上のトップコートまたは保護層の形成を提供する。

【 0 0 2 5 】

[0026]このようなトップコートまたは保護層は、その表面上に浸漬液体（流体または基材）を受容するのに役立ち、したがって、浸漬ホトリソグラフィプロセスを達成することを可能にする。このような層は、ホトレジスト層または画像化層を浸漬流体から保護するまたは隔離することによってそのプロセスを可能にする。したがって、ホトレジスト層は、それらの間のトップコート層の存在によって、浸漬流体との直接的接触から物理的に隔てられる（分離される）。この方式で、浸漬流体の存在およびそのホトレジスト層との接触によって生じる前述の技術的問題のいくつかまたは全てを、排除する、免れる、または少なくともそれらの作用を好都合に減少させることができる。このような問題に加えて、本発明によるこのようなトップコート層態様は、好都合に、水性流体について高い接触角（CA）および低い滑り角（SA）を与え、それらは疎水性であると特性決定することができる。水性に基づく浸漬リソグラフィプロセス中に、他の材料と比較して高 CA および低 SA 双方を示すトップコート層を用いる場合、非保持浸漬流体ゆへの欠陥性は、広範囲の走査速度にわたってほとんどまたは全く認められないということが認められた。非浸漬リソグラフィに用いられる走査速度またはその付近の速度でこのような結果が認められる場合、このような保護層またはトップコート層は、高い走査性を有すると云うことができる。

【 0 0 2 6 】

[0027]CA 値および SA 値で定義される十分に高い疎水性を有するトップコート層を得るためには、このような層を形成するのに用いられるポリマーは、官能性をほとんどまたは全く有していないフッ素化側鎖状基または炭化水素側鎖状基を含む一つまたはそれを超える反復単位をおそらく包含するであろうということが判明した。代表的フッ素化側鎖状基には、特に、部分フッ素化または過フッ素化アルキル基；概して、二つ（2）またはそれを超える炭素原子を有するアルキルエーテル基またはアルキルエステル基；およびアルキル部分およびアリール部分双方を有するアルカリル基であって、このような部分の一つまたは双方が、少なくとも部分フッ素化しているし、しかもアルキル部分が、概して、一つ（1）またはそれを超える炭素原子を有する基が含まれる。

【 0 0 2 7 】

[0028]高接触角および低滑り角を与えることによって示されるように十分に高い疎水性を有することに加えて、このようなトップコート層は、下にあるホトレジスト層における望ましい画像の現像を損なわないように、十分な水性塩基溶解性を有することが望まれる。このような十分な水性塩基溶解性は、下にあるホトレジスト層において所望の画像を現像するための使用が考えられる塩基水溶液中に可溶性であるように十分に低い pKa 値を有するブロンステッド酸（Bronsted Acid）残基を包含する側鎖状官能基を含む反復単位の包含によって達成することができるということが判明した。一つのこのような Bronsted Acid 残基は、カルボン酸基である。更に、フッ素化アルコール基およびフッ素化スルホンアミド基も、水性塩基溶解性を与えるように十分に低い pKa 値を有する Bronsted Acid 残基として分類することができるが、好都合に、カルボン酸基とは異なり、やや疎水性であるということが判明した。例えば、下の表 L - 1 および表 L - 2 に示されるように、従来知られているフッ素化アルコールである 2 - （ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル） - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 -

10

20

30

40

50



オール（H F A N B）およびフッ素化スルホンアミドであるN - （ビシクロ（2 . 2 . 1）ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル） - 1 , 1 , 1 - トリフルオロメタンスルホンアミド（T F S N B）のいろいろなホモポリマーは、D Rが175 ~ 2254 nm / 秒である場合、C AおよびS Aを、それぞれ73 ~ 80度および16 ~ 23度の範囲内で示す。

【0028】

[0029]しかしながら、H F A N BおよびT F S N BホモポリマーのC A、S AおよびD Rは、将来性を示したが、どちらも、浸漬リソグラフィー中に、非浸漬リソグラフィーに用いられる走査速度またはその付近の速度である走査速度を与えるトップコート層の形成を可能にするC A、S AおよびD Rの組み合わせを与えることはない。すなわち、どちらのホモポリマーも、高い走査性を示すことはない。

10

【0029】

[0030]優れた疎水性および水性塩基溶解性双方の組み合わせに加えて、80度を超えるC Aおよび10度またはそれ未満のS Aを有する薄膜を形成可能なポリマーを与え、同時に、750 nm / 秒を超えるD Rも与えることも、一層望まれる。優れた疎水性および水性塩基溶解性双方の組み合わせになお加えて、82度を超えるC Aおよび8度またはそれ未満のS Aを有する薄膜を形成可能なポリマーを与え、同時に、950 nm / 秒を超えるD Rも与えることも望まれる。カルボン酸官能基に関して、このような基は、好都合に、高い水性塩基溶解性を与えることができるが、概して、事実上は親水性であり、したがって、ポリマー中に包含された場合、そこに形成される層のC Aを減少させ且つS Aを増加させる。したがって、本発明によるポリマー態様は、概して、いくつかのタイプの反復単位を含めて、望まれる特定の疎水性度および水性塩基溶解性を与えるポリマーの組成物の特注製造を提供する。前述の代表的官能基を包含するこのようないくつかのタイプの反復単位、並びに、上述のような官能性をほとんどまたは全く有していないフッ素化側鎖状基または炭化水素側鎖状を含む反復単位、および下に論じられる間隔付きの官能基反復単位。

20

【0030】

[0031]しかしながら、最近、Nikon による研究は、「レジスト/トップコートの接触角は、疎水性コーティング（静的接触角 > 100度）のみならず、親水性コーティング（約60度の静的接触角）についても、500 mm / 秒より大で達せられる納得のいく走査で、最大走査速度に相関しなかったことを示している。代わりに、50マイクロリットルの水小滴の滑り角を、不十分な走査性能での材料のより強い指標であると決定した。Nikon は、40度未満の滑り角が、気泡不含で500 mm / 秒より大の速度で走査するのに必要な条件であると確認した」（“Immersion Lithography: System Design and Its Impact on Defectivity”, Nikon, Summer 2005 を参照されたい）。したがって、S AおよびD Rのみを考慮すると、10度またはそれ未満のS Aを有する薄膜を形成可能なポリマーを与え、同時に、950 nm / 秒を超えるD Rも与えることが望まれる。更に、8.5度またはそれ未満のS Aを形成可能なポリマーを与え、同時に、650 nm / 秒を超えるD Rも与えることも望まれ、そして6.5度またはそれ未満のS Aを形成可能なポリマーを与え、同時に、350 nm / sを超えるD Rも与えることも、望ましい結果をもたらす。

30

【0031】

[0032]したがって、カルボン酸基、フッ素化アルコール基またはフッ素化スルホンアミド基などの官能基をトップコートポリマー中に用いることに加えて、浸漬リソグラフィー使用に必要な高い疎水性は、このような側鎖状基中にスペーサーを組み込むことによって達成することができるということも判明した。すなわち、側鎖状基の官能性残基は、ポリマー主鎖から離れて間隔を付けている。したがって、本発明によるトップコートポリマー態様は、アルキル、-CH<sub>2</sub>O-（エーテル）および-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-（グリコール）残基より選択されるスペーサーを有する官能化側鎖状基を包含するが、この場合、このようなアルキル残基は、1 ~ 6個の炭素原子を含め、このようなエーテル残基は、1 ~ 4個のエーテルグループを含め、そしてこのようなグリコール残基は、1 ~ 3個のこのようなグリコールグループを含める。

40

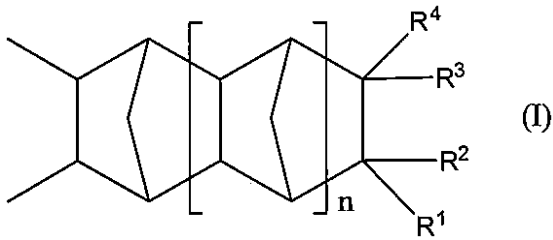
50

【 0 0 3 2 】

[0033]したがって、本発明によるいくつかの態様において、水性塩基溶解性および疎水性双方を達成する且つ式 I :

【 0 0 3 3 】

【化 2】



10

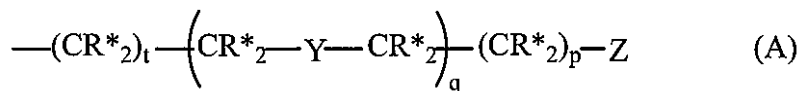
【 0 0 3 4 】

で表される少なくとも一つの反復単位を包含する非自己画像化可能ポリマーを提供する。

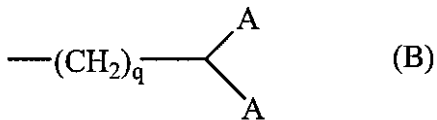
[0034]式 I において、n は、0 ~ 5 までの整数である。更に、式 I において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は、各々独立して、水素、線状または分枝状アルキル基、または線状または分枝状ハロアルキル基であるが、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> の少なくとも一つは、次：

【 0 0 3 5 】

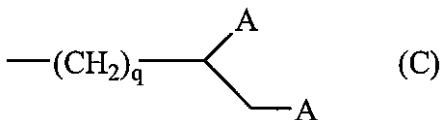
【化 3】



20



30



【 0 0 3 6 】

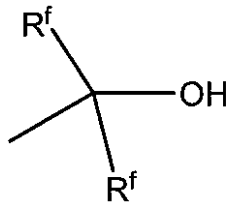
(式中、Z は、11 未満の pK<sub>a</sub> を有する Bronsted 酸基であり；Y は、O または S であり；t は、0 ~ 5 の整数であり；p は、0 ~ 3 の整数であり；q は、各々独立して、1 ~ 3 の整数であり；R<sup>\*</sup> は、独立して、水素、メチル基またはエチル基であり；そして基 (B) および基 (C) 中の A は各々、上に定義の基 (A) である)

の内の一つである。代表的 Bronsted 酸基には、下に示される (D)、(E) および (F)

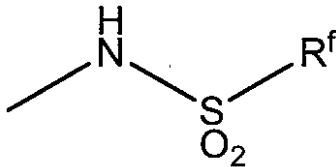
40

【 0 0 3 7 】

【化 4】

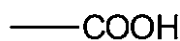


(D)



(E)

10



(F)

【0038】

(式中、 $\text{R}^f$  は、独立して、 $\text{C}_n\text{Q}2_{n+1}$  であり、ここにおいて、 $\text{Q}$  は、独立して、 $\text{F}$  または  $\text{H}$  であり；但し、少なくとも一つの  $\text{Q}$  は  $\text{F}$  であるという条件付きであり；そしてこ

20

こにおいて、 $n$  は、独立して、1～4の整数である)

を有する基などのフッ素化アルコール、フッ素化スルホンアミドおよびカルボン酸が含まれるが、これに制限されるわけではない。

【0039】

[0035] トップコート組成物のいくつかの態様は、 $Z$  が、式 E または式 F で表される基より選択される前述の非自己画像化可能ポリマーのトップコート組成物を包含し、そして更に、いくつかの態様は、この最初のノルボルネン型反復単位とは異なる少なくとも一つの追加のノルボルネン型反復単位を包含する。

【0040】

[0036] 浸漬リソグラフィプロセスのいくつかの態様は、 $Z$  が、式 E または式 F で表される基より選択される前述の非自己画像化可能ポリマーのトップコート組成物を包含し、そして更に、いくつかの態様は、一つまたはそれを超える酸性残基または界面活性剤を包含するが、この場合、溶媒は、 $n$ -ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 $n$ -ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-オクタノール、2-ペルフルオロブチルエタノール ( $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )、ペルフルオロプロピルメタノール ( $(\text{C}_3\text{F}_7)(\text{CH}_2\text{OH})$ )、 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_7(\text{CO})\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4(\text{CO})\text{OC}_2\text{H}_5$ 、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジペンチルエーテル、メチル- $t$ -ブチルエーテルおよびそれらの混合物より選択される。

30

【0041】

[0037] 本発明によるトップコートポリマー態様において、ポリマーの所望の平均分子量 ( $M_w$ ) は、2,000～80,000 である。他の態様において、 $M_w$  は、2,000～30,000 であり、そしてまた他の態様において、2,000～15,000 である。しかしながら、本発明による他の態様が、他の平均分子量範囲を有するトップコートポリマーを包含するという事、そしてこのようなポリマーが、上の代表的  $M_w$  範囲で与えられるよりも高いかまたは低い  $M_w$  を有することがありうるということは理解されるはずである。したがって、このような他の  $M_w$  範囲は、本発明の範囲内であると理解されるであろう。上に与えられた  $M_w$  範囲に加えて、本明細書中に挙げられるいずれかのポリマーの  $M_w$  は、特に断らない限り、適当な標準でのゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を用いて測定されるということが注目されるであろう。

40

50

## 【 0 0 4 2 】

[0038]本発明のモノマーのビニル付加重合に適当な触媒は、パラジウム配位重合触媒である。このタイプの好都合な触媒は、米国特許第 6 , 4 5 5 , 6 5 0 B 1 号および米国特許第 6 , 9 0 3 , 1 7 1 B 2 号に開示されている。

## 【 0 0 4 3 】

[0039]本発明のいくつかのトップコートポリマー態様は、式 I で表される反復単位を有するポリマーを包含するということは理解されるはずである。更に、本発明のいくつかの態様は、このような式の範囲内ではない反復単位を包含する。例えば、エチレン、CO、メタクリレート、アクリレートまたはその他に基づくモノマーなどの非ノルボルネン型モノマーを包含するいくつかの態様は、おそらく用いられると考えられる。このようなモノマーの場合、他の重合方法も、ほとんどの場合に用いる必要があると考えられる。例えば、メタクリレートまたはアクリレートに基づくポリマーの重合の場合、触媒よりもむしろフリーラジカル開始剤を、多くの場合に重合を達成するのに用いる必要があると考えられる。好都合なラジカル重合開始剤およびこのような重合の技術は、Encyclopedia of Polymer Science, John Wiley & Sons, 13, 708 (1988) に開示されている。更に、ポリマー内に存在するいずれか特定の反復単位の具体的な量は、「ポリマー設計」プロセスの結果であるということが注目されるはずである。すなわち、反復単位の物理的・化学的性質は、しばしば、それらのホモポリマーを形成することによって決定され、そしてそのホモポリマーのこのような物理的・化学的性質は、形成される層の所望の性質と比較される。この比較に基づき、一つまたはそれを超える他の反復単位を選択し、そしてこのようなポリマーの試験組成物を製造して、順次、層に形成したところで、物理的・化学的性質を決定する。このようなポリマー設計プロセスの一例として、いくつかのノルボルネン型モノマーのホモポリマーを形成後、流延して薄膜としたものについて、接触角および滑り角測定を行った。前述のホモポリマーからの測定に基づき、二つまたはそれを超えるタイプの反復単位を有するポリマーは、高接触角および低滑り角および/または 0 . 2 6 N T M A H などの塩基水溶液中への所望の溶解速度を有して形成することができる。

10

20

## 【 0 0 4 4 】

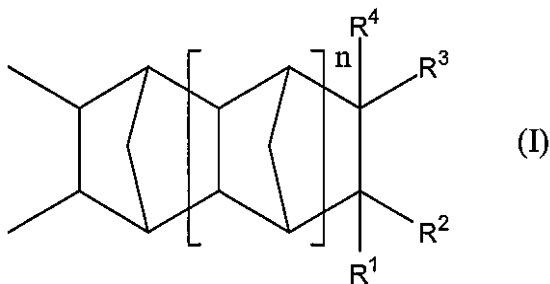
モノマーおよび重合

[0040]一つまたはそれを超える適当な式 I で表される反復単位のいずれか一つまたはそれを超えるタイプで表される前述の非自己画像化可能ポリマーは、典型的に、適当な類似のモノマーから誘導される。したがって、一例として、次：

30

## 【 0 0 4 5 】

## 【化 5】



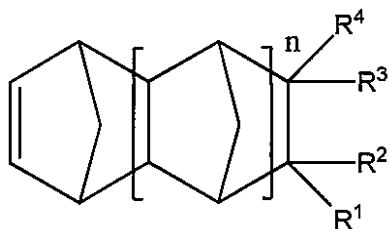
40

## 【 0 0 4 6 】

などの反復単位が望まれる場合、下に示される類似のモノマー ( I A )

## 【 0 0 4 7 】

## 【化 6】



IA

## 【0048】

は、ポリマーの形成に用いることができる。

10

[0041]式 I で表されるタイプの反復単位を有するポリマーが望まれる場合の本発明による態様において、このようなポリマーは、所望の反復単位の適当な類似のモノマーの付加重合（2，3連鎖（enchainment））によって製造することができる；この場合、このような付加重合は、本明細書中の前に論じられているVIII族遷移金属触媒である単一または多成分の存在下で行われる。

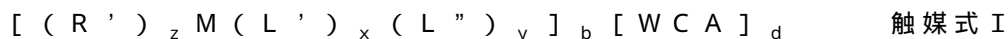
## 【0049】

[0042]本発明による態様について、前述の付加重合は、所望のモノマーを、パラジウム触媒錯体、連鎖移動剤および任意の活性化剤と接触させることによって行われる。代表的触媒は、米国特許第 6,455,650 B1 号（'650 特許）および PCT 出願 WO 2005/042147 A2 号（'147 出願）に記載され、双方の関連部分は、本明細書中に援用される。

20

## 【0050】

[0043]'650 特許において、触媒錯体は、概して、



として記載される。

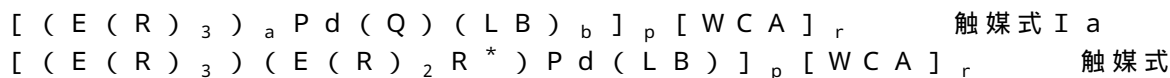
## 【0051】

[0044]ここにおいて、M は、パラジウムなどの 10 族遷移金属であり；R' は、アニオンヒドロカルビルリガンドであり；L' は、リン含有リガンドなどの 15 族中性電子供与体リガンドであり；L'' は、反応活性中性電子供与体リガンドであり；x は、1 または 2 であり；y は、0、1、2 または 3 であり、ここにおいて、x、y および z の合計は、4 であり；そして b および d は、カチオン錯体および弱配位対アニオン錯体（WCA）がそれぞれ、触媒錯体全体の電子電荷を平衡させている倍数を表す数値である。

30

## 【0052】

[0045]'147 出願において、触媒錯体は、



I b

から誘導されると記載されている。

## 【0053】

[0046]この場合の触媒式 I a において、E(R)<sub>3</sub> は、15 族中性電子供与体リガンドであり、ここにおいて、E は、元素の周期表の 15 族元素より選択され、そして R は、独立して、水素（またはその同位体の一つ）またはアニオンヒドロカルビル含有残基であり；Q は、カルボキシレート基、チオカルボキシレート基およびジチオカルボキシレート基より選択されるアニオンリガンドであり；LB は、ルイス塩基であり；WCA は、弱配位アニオン（weakly coordinating anion）であり；a は、1、2 または 3 の整数であり；b は、0、1 または 2 の整数であり、ここにおいて、a + b の合計は、1、2 または 3 であり；そして p および r は、パラジウムカチオンおよび弱配位アニオンが、触媒式 I a の構造上の電子電荷を平衡させている倍数を表している整数である。代表的態様において、p および r は、独立して、1 および 2 の整数より選択される。そしてこの場合の式 I b において、E、R、r、p および E(R)<sub>3</sub> は、触媒式 I a について定義の通りであり、そし

40

50

てこの場合の  $E(R)_2 R^*$  も、15族中性電子供与体リガンドであり、ここにおいて、 $R^*$  は、Pdに結合した且つPd中心に関してP水素を有するアニオンヒドロカルビル含有残基である。代表的態様において、pおよびrは、独立して、1および2の整数より選択される。

【0054】

[0047]更に、触媒式Iaにおいて、Qは、アセチルアセトネート(「acac」)およびその誘導体より選択することができるということが判明した。このような誘導体は、一つまたはそれを超えるacac酸素が、硫黄原子で置き換えられているチオ誘導体；または一つまたはそれを超えるacac水素が、適当な置換基で置き換えられているアルキル誘導体でありうる。Qが、acacまたはその誘導体である場合、aは、1または2の整数であり；bは、0または1の整数であり、そしてa+bの合計は、1または2である。

10

【0055】

[0048]本明細書中に述べられているように、弱配位アニオン(WCA)は、その陰電荷の非局在化が可能な、概して大きい且つ嵩高なアニオンとして定義され、そしてそれは、本発明のパラジウムカチオンに弱く配位しているにすぎないので、溶媒、モノマーまたは中性ルイス塩基で置き換えられるように十分に反応活性である。より具体的に、WCAは、パラジウムカチオンへの安定性アニオンとして機能するが、カチオンへ移行して中性生成物を形成することはない。WCAアニオンは、それが非酸化性、非還元性、そして非求核性であるという点で、比較的の不活性である。

20

【0056】

[0049]重合に用いることができる単一成分触媒の例は、本明細書中に援用される米国特許第7,759,439B2号の15頁に挙げられているそれら触媒より選択される。このようなリストには、特に、Pd-1206、Pd-1394およびPd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>が含まれている。

【0057】

[0050]代表する助触媒化合物も、前述の「810公開出願のリストに見出され、それには、特に、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートジエチルエーテレート(LiFABA)およびN-ジメチルアニリニウムテトラキス-(ペンタフルオロフェニル)ボレート(DANFABA)が含まれる。また他の適する活性化剤化合物も、前述の「650特許に記載されている。

30

【0058】

[0051]本発明のいくつかの多成分触媒態様によれば、モノマー対触媒対助触媒モル比は、500:1:5~20, 000:1:5または500:1:1~20, 000:1:1でありうる。いくつかのこのような態様において、モル比は、5, 000:1:4~1, 000:1:2であり、そしてまた他のこのような態様において、3, 000:1:3~1, 000:1:2のモル比が好都合である。本発明の態様による一例は、1, 000:1:6のモノマー対触媒対助触媒モル比を有する。適当なモル比は、特に、特定の触媒系の活性、選択されたモノマーの反応性、および所望の得られたポリマーの分子量に依存して変動することがありうるし且つするであろうということは理解されるはずである。更に、単一成分触媒が用いられる場合の本発明の態様について、助触媒を加える工程は、排除することができる。しかしながら、概して、5, 000:1:4~5, 000:1:2、具体的には、2, 000:1:3~1, 000:1:3の比率は、有用であると判明した。

40

【0059】

[0052]付加重合反応に適する重合溶媒には、脂肪族溶媒および芳香族溶媒が含まれる。これらには、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびシクロヘキサンなどの脂肪族(無極性)炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1-クロロプロパン、2-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパンおよび1-クロロペンタンなどのハロゲン化アルカン溶媒；エチルアセテート、i-アミルアセター

50

トなどのエステル；ジエチルエーテルなどのエーテル；ベンゼン、トルエン、o - 、m - および p - キシレン、メシチレン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、Freon（登録商標）112ハロカーボン溶媒、フルオロベンゼン、o - ジフルオロベンゼン、p - ジフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼンおよびo - ジクロロベンゼンなどの芳香族溶媒が含まれる。水は、溶媒として用いることができる。ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセテート（例えば、酢酸エチル）、エステル、ラクトン、ケトンおよびアミドなどの他の有機溶媒は、有用でありうる。二つまたはそれを超える前述の溶媒の混合物は、有用でありうる。

#### 【0060】

[0053]溶液法において、重合反応は、予め形成された触媒または個々の触媒成分の溶液を、重合されるノルボルネン型モノマーまたはモノマーの混合物の溶液へ加えることによって行うことができる。いくつかの態様において、溶媒中に溶解されるモノマーの量は、5～50重量%（wt%）であり、他の態様において、10～30wt%、そしてまた他の態様において、10～20wt%である。予め形成された触媒または触媒成分をモノマー溶液に加えた後、反応基材を揺り動かして（例えば、攪拌して）、触媒成分およびモノマー成分を確実に完全に混合し、そして概して、重合に適切な一定時間であって、ある態様において、概して24時間未満である一定時間加熱する。

#### 【0061】

[0054]本開示による態様について、ポリマーは、バッチ重合法かまたは、本明細書中において半バッチ重合法と称されるものを用いて形成される。前者について、反応開始剤を、重合に用いられるであろうモノマーの全てを包含する溶液が入っている反応容器に加える。後者については、計量重合法を用いるが、この場合、重合のための一つまたはそれを超えるモノマーを、米国特許第7,858,721B2号の11欄、13～20行および続きの11欄、41～54行に記載の且つ開示のような所定の速度で、反応開始剤が入っている反応容器中に計量する。

#### 【0062】

[0055]重合反応の反応温度は、0～150でありうるが、概して、10～120の温度、または60～80でさえも、好都合であることが判明した。

#### ポリマー組成物

[0056]本発明によるいくつかの態様は、前に論じられたトップコートポリマー態様の組成物を包含するが、この場合、このようなトップコート組成物は、前に開示されたモル比範囲および $M_w$ 範囲のいずれか適当な反復単位を有する適当なポリマー；適当な流延用溶媒；および浸漬リソグラフィプロセス中に、ホトレジスト層上に薄膜を形成することおよび/またはこのような薄膜の所望の性能を可能にすることを与えるように選択される一つまたはそれを超える任意の成分（添加剤）を包含する。このような組成物は、下により詳細に論じられるように、支持体上に層して薄膜を形成するのに有用である。

#### 【0063】

[0057]本発明のいくつかのポリマー組成物態様は、上に記載のものなどの、適当量の二つまたはそれを超える異なったトップコートポリマーのブレンド、適当な流延用溶媒、そして場合により、一つまたはそれを超える添加剤を包含することができる。すなわち、本発明によるトップコート組成物態様は、二つまたはそれを超えるトップコートポリマーのブレンドを包含することができる。

#### 【0064】

[0058]前述の本発明のトップコートポリマー組成物態様に有用な流延用溶媒は、ポリマーを溶解させることが可能であるが、支持体上に予め形成されたホトレジスト薄膜と相溶性でない溶媒である。このような溶媒には、概して、1～10個の炭素原子を有するアルコール性溶媒；1～10個の炭素原子を有する部分または完全フッ素化アルコール性溶媒；4～15個の炭素原子を有する部分または完全フッ素化アルキルエーテル溶媒；および4～15個の炭素原子を有する部分または完全フッ素化アルキルエステル溶媒が含まれる。上の判定基準による代表的溶媒は、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n

10

20

30

40

50

- ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - オクタノール、2 - ペルフルオロブチルエタノール ( $C_4F_9CH_2CH_2OH$ )、ペルフルオロプロピルメタノール ( $(C_3F_7)(CH_2OH)$ )、 $H(CF_2)_2CH_2-O-(CF_2)_2-H$ 、 $H(CF_2)_7-(CO)O-CH_3$ 、 $H(CF_2)_4-(CO)O-C_2H_5$ 、ジイソプロピルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジペンチルエーテル、メチル - t - ブチルエーテルおよびそれらの混合物である。

#### 【0065】

[0059] 上述のように、本発明によるトップコート組成物態様は、更に、一つまたはそれを超える任意の添加剤を含有することができる。一つのこのような任意の添加剤は、XR - 104 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc. の商品名) などの界面活性剤であるが、

10

#### 【0066】

[0060] 本発明のトップコート組成物態様は、支持体上に形成されるホトレジスト薄膜に上層しているトップコートまたは層の薄膜を形成するのに用いられる。このような薄膜は、概して、浸漬リソグラフィプロセスに用いられるような浸漬流体を受容するためである。概して、このようなトップコート薄膜の厚みは、いくつかの態様において、10ナノメートル (nm) ~ 2000 nm である。いくつかの態様において、それは、20 nm ~ 200 nm でありうるし、そして他の態様において、30 nm ~ 160 nm でありうる。

しかしながら、上に与えられた範囲より大またはそれ未満の他の薄膜厚みも有用であり、したがって、本発明の態様の範囲内であるということは理解されるであろう。本発明のトップコート組成物の適当な使用からいずれか特定の薄膜厚みを得ることは、用いられるコーティング方法、並びに、トップコートポリマーの量、そしてこのような組成物中に存在するいずれか任意の添加剤の量に依存するということも理解されるであろう。スピンコーティング方法 (下により詳細に記載される) を用いる場合、いくつかの態様について、トップコートポリマーの量の範囲は、0.1 重量% (wt%) ~ 30 wt% であるが、他の態様において、このような量は、0.3 wt% ~ 15 wt% であり、そしてまた他の態様において、0.5 wt% ~ 7.5 wt% であるということが判明している。このような wt% 値は、このようなトップコート組成物の全量 (重量) に関している。しかしながら、

20

30

#### 【0067】

[0061] 任意の界面活性剤を、このようなトップコート組成物に加える場合、いくつかの態様は、0.001 wt% ~ 10 wt% の範囲のこのような界面活性剤を用い、他の態様は、0.01 wt% ~ 1 wt%、そしてまた他の態様は、0.05 wt% ~ 0.5 wt% を用い、このような量は、このような組成物中のトップコートポリマーの量に関している。任意の酸性残基を、このようなトップコート組成物に加える場合、いくつかの態様は、0.1 wt% ~ 10 wt% の範囲のこのような酸性化合物を用い、他の態様は、0.2 wt% ~ 5 wt%、そしてまた他の態様は、0.3 wt% ~ 1 wt% を用い、このような量は、このような組成物中のトップコートポリマーの量に関している。

40

#### 【0068】

##### 浸漬リソグラフィプロセス

[0062] 本発明によるいくつかの浸漬リソグラフィプロセス態様は、支持体、例えば、半導体支持体に上層して画像化可能層を形成するために、前に記載の画像化可能ポリマー組成物態様 (ホトレジスト組成物) を用いる。このような態様において、ホトレジスト組成物は、最初に、シリコンウェファร์などの支持体の表面にスピンコートを用いて適用して、所望の第一厚みを有するホトレジスト層を形成する。次に、上記の材料を有する保護層を、そのホトレジスト層上に適用する。保護層は、スピンコートを用いることなどにより、同様に、ホトレジストに適用することができる。次に、それら層を、例えば、ArF

50



エキシマーレーザー（193 nm）を所望のマスクパターンによって用いて、画像様式で暴露する。ホトレジスト層上の得られた画像は、アルカリ現像液を用いて画像を現像する時に得られる。本発明による態様において、保護層を適用する前に、支持体の活性表面上層しているホトレジスト層を、最初に、第一温度に一定の第一時間加熱後、保護層を適用後、ホトレジスト層およびそれに上層している保護層を、第二温度に一定の第二時間加熱する。もう一つの態様において、画像様式暴露後、それら層を、第三温度および一定の第三時間で後暴露焼付け（post exposure baked）（PEB）後、冷却後に、アルカリ現像液を用いて画像を現像する。概して、各々の加熱工程で層を加熱する温度は、70 ~ 140 で40 ~ 180秒、そしていくつかの態様において、60 ~ 90秒（sec）である。PEBは、概して、初期の加熱工程と同じまたは同様の時間および温度を用いて行われる。アルカリ現像液は、概して、0.1 ~ 10 wt %水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液であり、典型的に、0.26 N TMAH溶液である。この方式で、マスクパターンに忠実なレジストパターンが得られる。

10

20

30

40

50

#### 【0069】

[0063]更に、ArFエキシマーレーザーは、本発明の画像化可能ポリマー組成物から形成されるホトレジスト層の画像化に好都合であると判明しているが、他のタイプの放射線も、パターン化したホトレジスト層を形成するのに有効であるということが注目されるはずである。例えば、365 nmなどの一層長い波長、およびF<sub>2</sub>レーザー、EUV（極紫外線）源、VUV（真空紫外線）源、電子ビーム、X線および軟X線から得られるような一層短い波長も、有効に用いることができる。

#### 【0070】

[0064]好都合に、本発明のトップコート層は、用いられるアルカリ現像剤水溶液中に可溶性である。したがって、このような溶液への暴露で、トップコート層は、容易に除去されて、ホトレジスト層を現像剤溶液へ完全に提示する。この方式で、マスクパターンに忠実なレジストパターンは、別個のトップコート除去工程を必要とすることなく得られる。本発明のトップコート層形成性組成物は、いずれか適当なホトレジスト材料と一緒に用いるのに適しているということが注目されるはずであるが、この場合、適当なとは、保護層形成性組成物との混合をほとんどまたは全く示さないホトレジスト材料を意味している。

#### 【0071】

[0065]各々形成される前述のトップコート組成物および/またはホトレジスト組成物と一緒に用いることができるリソグラフィシステムについての次の説明は、半導体支持体（ウェファー）上/中で形成される複数の集積回路（IC）を製作する代表的文脈中で示す。代表的ICには、何千または何百万のトランジスタ、動的、静的またはフラッシュメモリアレイまたはいずれか他の専用回路部品から作られる汎用マイクロプロセッサが含まれる。しかしながら、当業者は、本明細書中に記載の方法およびデバイスも、マイクロマシン（micro-machines）、ディスクドライブヘッド（disk drive heads）、遺伝子チップ、マイクロ電気機械システム（micro electromechanical systems）（MEMS）等などの、リソグラフィを用いて製造されるいずれかの製品の製作に適用することができるということを理解するであろう。

#### 【0072】

[0066]代表的ICプロセッシング配列には、ウェファーまたはウェファーの領域上にパターンを画像化するのに用いられる浸漬リソグラフィシステムが含まれる。ホトレジスト組成物または画像化層は、ウェファーに上層する。リソグラフィシステムは、例えば、ステップアンドリピート（step-and-repeat）暴露システムまたはステップアンドスキャン（step-and-scan）暴露システムであってよいが、これら代表的システムに制限されるわけではない。リソグラフィシステムは、光源と、光エネルギーをマスク（時々、レチクルと称される）に対して、そして次に支持体上の画像化層へ方向付けるためのレンズアレイまたは構造を包含することができる。光エネルギーは、典型的に、193 nmの波長を有するが、157 nmまたは248 nmの例などの他の一層高いまたは一層低い波長も、用いることができる。

## 【 0 0 7 3 】

[0067]マスクは、マスクで画成される光エネルギーパターンがウェファーに対して転写されるように、光エネルギーを選択的にブロックする。ステッパアセンブリーまたはスキャナアセンブリーまたはその組み合わせなどの画像化サブシステムは、マスクによって透過されるエネルギーパターンを、ウェファー上の一連の望ましい場所へ連続的に方向付ける。画像化サブシステムには、エネルギーパターンをウェファーに対して画像化（または暴露）光エネルギーパターンの形で拡大縮小し（scaling）且つ方向付ける場合に用いるための一連のレンズおよび／またはリフレクターが含まれてよい。

## 【 0 0 7 4 】

[0068]画像化パターン（または暴露パターン）は、画像化サブシステムにより、概して、比較的高い屈折率（例えば、1より大であるが、画像化層の指数より小さい屈折率）を有するであろう浸漬基材を介して透過される。浸漬基材は、概して、液体である。一例において、精製脱イオン水を、193nm光源（例えば、アルゴンフッ素（ArF）レーザー）と一緒にして用いる。

## 【 0 0 7 5 】

[0069]本発明によるトップコート組成物態様は、ホトレジスト画像化層に上層してトップコート層を形成する場合に用いることができる。このようなトップコート層は、浸漬材料を受容し且つ下にある画像化層中へのこのような浸漬基材（IM）またはその成分の進入を防止するまたは阻害する。この方式で、IMの結果として元のマスクパターンに忠実でないレジスト上のパターンは、防止するまたは少なくとも阻害することができる。

## 【 0 0 7 6 】

[0070]したがって、本発明によるいくつかの態様において、支持体上に画像を生じるプロセスは、（a）最初に、支持体をホトレジスト組成物でコーティングして、その上に画像化層を形成し；（b）次に、支持体を、本発明によるトップコート組成物でコーティングして、画像化層に上層してトップコート層を形成し；（c）支持体および上層している層を、適当な放射線へ画像様式で暴露し；そして（d）画像を現像することを包含する。上の工程（a）について、ホトレジスト組成物は、本質的に、層への形成時に、その上に流延可能なトップコートポリマー層組成物を形成するのに用いられるトップコートポリマーまたは溶媒と本質的に相互作用しないいずれかの組成物でありうるということが、更に注目されるはずである。

## 【 0 0 7 7 】

[0071]上記のプロセス各々について、最初のコーティングは、ホトレジスト組成物を包含する薄膜で支持体をコーティングすることを必要とする。適する支持体は、シリコン、セラミック、ポリマー等を包含する。第二コーティングは、本発明によるトップコート組成物から形成される薄膜を画像化層に上層するのに役立つ。画像様式で暴露することは、画像化層またはホトレジスト層の選択された部分を適当な放射線へ暴露することを包含する。最後に、画像を現像することは、形成されていてよいいずれかのトップコート層を最初に除去後、画像様式暴露によって生じる画像を現像することを包含する。本発明によるトップコート組成物を用いて形成されるトップコート層はいずれも、塩基水溶液中に可溶性であるので、しかもこのような溶液は、典型的な画像化層において画像を現像するのにも用いられるので、本発明による態様は、トップコート除去にも画像現像にも、同じ溶媒を利用することができる。いくつかの態様において、ユニタリプロセスは、トップコート除去にも画像現像にも用いることができる。このようなユニタリプロセスに適する溶媒材料には、塩基水溶液、例えば、0.26N TMAHなどの金属イオン不含水性塩基または他の適当な塩基水溶液が含まれる。

## 【 0 0 7 8 】

[0072]本発明による態様は、更に、本発明のプロセスによって作られる集積回路チップ、マルチチップモジュールまたは回路板などの集積回路アセンブリーに関する。集積回路アセンブリーは、上記のコーティングプロセス、暴露プロセスおよび現像プロセスのいずれかによって支持体上に形成される回路を包含する。

## 【 0 0 7 9 】

[0073] 支持体が暴露され、現像され、そしてエッチングされた後、回路パターンは、蒸発、スパッタリング、めっき、化学蒸着またはレーザーで誘発される付着などの技術的に知られている技法により、導電性金属などの導電性材料で支持体をコーティングすることによって暴露部位に形成することができる。薄膜の表面は、過剰の導電性材料を全て除去するようにミリングすることができる。誘電性材料も、同様に技法によって、回路を作るプロセス中に付着させることができる。ホウ素、リンまたはヒ素などの無機イオンは、p または n ドーピングした回路トランジスタを作るプロセスにおいて、支持体中に植え込むことができる。回路を形成する他の技法は、当業者に周知である。

## 【 0 0 8 0 】

[0074] 典型的に、いったん形成されると、トップコート層は、次の望ましい性質、すなわち、(1) 水性塩基現像剤 (一例として、0.26 N 水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)) 中への急速溶解; および (2) 画像様式暴露に用いられる波長、例えば、193 nm での高い透明性 (transparency) または低い光学濃度の少なくとも一つを示す。最初の性質は、トップコート層が、典型的なパターン化プロセス流中へ容易に集積されるので望ましい。二番目の性質は、トップコート層が、画像化層のリソグラフィー性能を妨害しないので望ましい。

## 【 0 0 8 1 】

[0075] 以下の実施例は、重合およびそこで用いられるモノマーについての詳細な説明を包含する。このような説明は、本発明の態様において用いられるポリマーを製造するのに用いることができる。これら実施例およびそこに記載される材料は、本発明の態様の範囲内であるが、それらは、単に例示の目的で与えられ、このような範囲への制限とするものではない。本明細書中に与えられている他の実施例は、本発明の態様であるポリマーおよびポリマー性組成物の特徴に関する。このような特徴は、本発明のポリマー設計態様を可能にすることについて、並びに、本発明のこのようなポリマーおよびポリマー組成物が、本明細書中に記載のような浸漬リソグラフィープロセスに有用であるということを示すことについて興味深い。

## 【 0 0 8 2 】

[0076] 重合実施例においておよび本明細書を通して用いられるように、モノマー対触媒および助触媒の比率は、モル比である。更に、「散布すること (sparging)」または「散布した (sparged)」という用語が繰り返し用いられている実施例において、このような用語は、窒素ガスを液体中に通過させて、溶解した酸素を除去することを意味すると理解されるであろう。また更に、多数の頭字語または略語が、実施例において用いられている。これら実施例の理解を助けるために、このような頭字語または略語についての次のリストを、それらの詳細な意味とともに下に与える。

## 【 0 0 8 3 】

[0077] THF : テトラヒドロフラン

[0078] NaH : 水素化ナトリウム

[0079] NBCH<sub>2</sub>OH : ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 イルメタノール

[0080] NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH : 2 - ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イル ) エタノール

[0081] NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH : 4 - ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イル ) ブタン - 1 - オール

[0082] NaNBMMHFP : 2 - ( ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメトキシ ) メチル ) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - オール酸ナトリウム

[0083] NBMMHFP : 2 - ( ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン - 2 - イルメトキシ ) メチル ) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - オール

[0084] NaNBBMMHFP : 2 - ( ( ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルプトキシ ) メチル ) - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン - 2 - オール

10

20

30

40

50

## ル酸ナトリウム

[0085] M<sub>e</sub>OH : メタノール

[0086] M<sub>w</sub> : 重量平均分子量

[0087] M<sub>n</sub> : 数平均分子量

[0088] PDI : 多分散性 (  $PDI = M_w / M_n$  )

[0089] <sup>1</sup>H - NMR : プロトン核磁気共鳴分光法

[0090] <sup>13</sup>C NMR : 炭素核磁気共鳴分光法

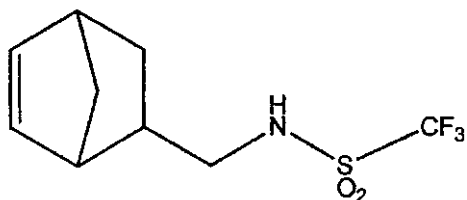
[0091] GPC : ゲル透過クロマトグラフィー

[0092] 更に、適当な頭字語または略語で示される次のモノマー構造を、実施例の理解を更に助けるために与える。

10

【 0 0 8 4 】

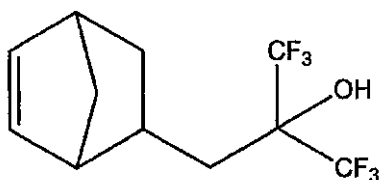
【化 7】



N-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメチル)-1,1,1-  
トリフルオロメタンスルホンアミド

TFSNB (M1)

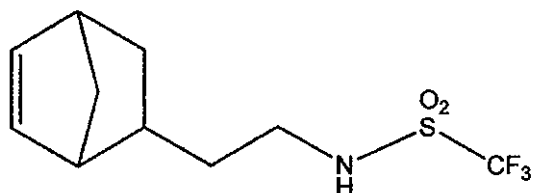
10



2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメチル)-1,1,1,3,3,3-  
ヘキサフルオロプロパン-2-オール

HFANB (M2)

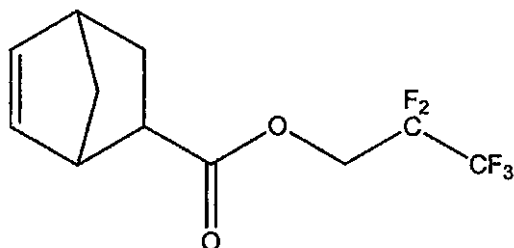
20



N-(2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イル)エチル)-1,1,1-  
トリフルオロメタンスルホンアミド

TFSEtNB (M3)

30



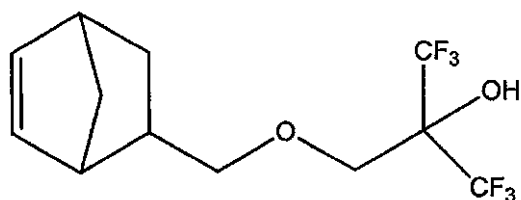
2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-カルボキシレート

FPCNB (M4)

40

【 0 0 8 5 】

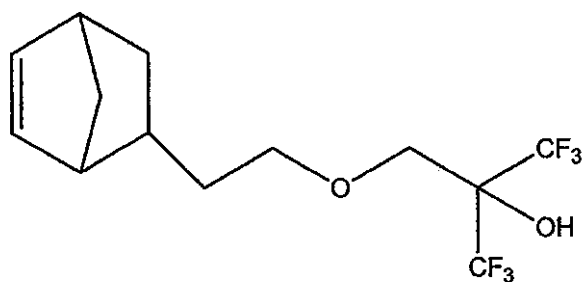
【化 8】



2-((ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)メチル)-  
ヘキサフルオロプロパン-2-オール

MMHF PNB (M5)

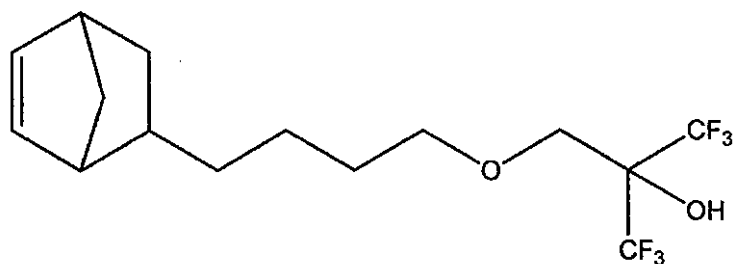
10



2-(2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イル)エトキシ)メチル)-  
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール

EMHF PNB (M6)

20



2-(4-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イル)ブトキシ)メチル)-  
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール

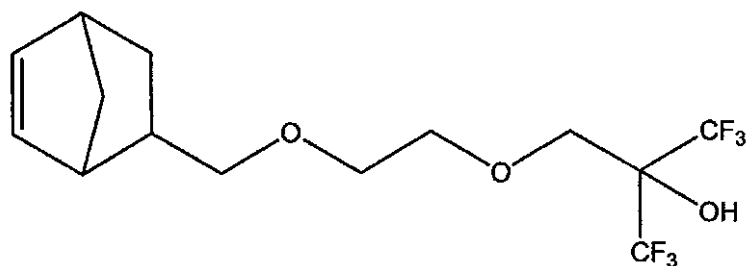
BMHF PNB (M7)

30

【 0 0 8 6 】

40

【化 9】

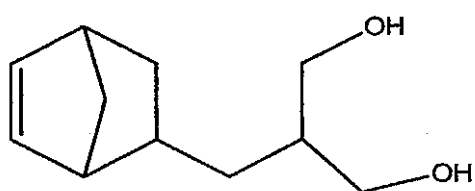


2-((2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメトキシ)エトキシ)メチル)-

1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール

G1 yMHF PNB (M8)

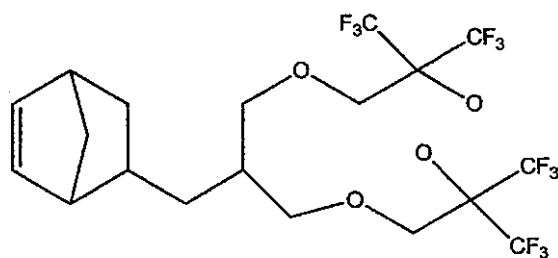
10



2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメチル)プロパン-1,3-ジオール

MM (MOH) <sub>2</sub>NB (M9)

20



2,2'-(((2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イルメチル)プロパン-1,3-

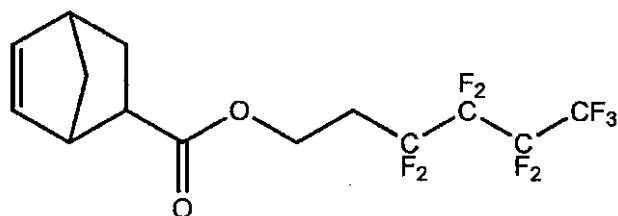
ジイル)ビス(オキシ))ビス(メチレン))ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2-オール)

MM (MMHFP) <sub>2</sub>NB (M10)

30

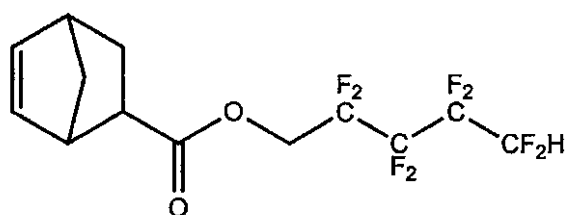
【 0 0 8 7 】

【化 1 0】



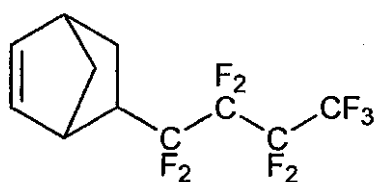
3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシルビスクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-カルボキシレート  
FHCNB (M1 1)

10



2,2,3,3,4,4,5-オクタフルオロペンチルビスクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-カルボキシレート  
FOHCNB (M1 2)

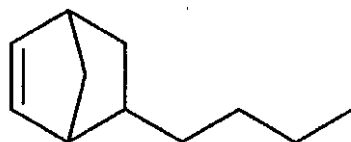
20



5-(ペルフルオロブチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン

NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (M1 3)

30



5-ブチルビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン

BuNB (M1 4)

40

【0088】

[0093]接触角 (CA) の測定は、次のように行った。3  $\mu$ L の純水滴を、コーティング済み支持体上の三つの異なった場所に置き、そして各々場所の小滴の接触角を、市販の接触角ゴニオメーター (Rame-Hart モデル # 100 - 00) を用いて決定した。報告された値は、三つの測定値の平均であった。

50



## 【 0 0 8 9 】

[0094] 滑り角 ( S A ) の測定は、次のように行った。50  $\mu$  L を、支持体の水平位置 ( 傾斜角 = 0 ) からの傾斜角を増加させることができる有標計測器中に置かれたコーティング済み支持体上に分配した。滴が滑り始めた傾斜角を、滑り角で得た。報告された値は、二つの測定値の平均であった。

## 【 0 0 9 0 】

[0095] 溶解速度の測定は、次のように行った。クリーンルームにおいて、ポリマー溶液 ( 典型的に、P G M E A、M I B C またはイソブタノール中 20 % ) を、4 インチ熱オキシドコートドウェファア上に 500 r p m で 10 秒間の後、2000 r p m へ 60 秒間の勾配でスピンコーティングした。次に、そのウェファアを、130 で 120 秒間穏やかに焼付けした。0.26 N 水酸化テトラメチルアンモニウム中への薄膜の溶解速度は、干渉計方法により、Thickness Detection Solutions D R M 4 2 0 - L 溶解速度モニターを用いて測定した。

10

## 【 0 0 9 1 】

[0096] 光学濃度 ( O D ) 測定：試料は、1 インチ石英ウェファアを、所望のポリマーの、典型的に、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート ( P G M E A ) 中の約 15 w t % 溶液でスピンコーティングすることによって調製した。試料を、ホットプレート上において 130 で 60 秒間焼付けし、冷却させ、各々の吸光度を、Cary 400 Scan UV - V i s 分光光度計を用いて 193 n m で測定した。ブランク石英ウェファアを、基準ビーム中で用いた。各々の試料の薄膜厚みを決定するために、薄膜の一部を、石英ウェファアから取り出し、そして厚みを、Tencor 粗面計 ( profilometer ) を用いて測定した。光学濃度は、吸光度 / 厚み ( ミクロンで ) の比率として計算した。得られた O D 値は全て、注目すべき画像劣化を伴うことなく、下にあるホトレジスト層の暴露を可能にするのに十分に低い値を示したということが注目されるはずである。

20

## 【 実施例 】

## 【 0 0 9 2 】

モノマー合成実施例 S - 1。T F S N B ( M 1 ) の合成

[0097] マグネチックスターラーおよび添加漏斗を装備した乾燥 1 L 丸底フラスコ中に、500 m L の乾燥テトラヒドロフラン、165 m L のトリエチルアミンおよび 80 g ( 0.65 モル ) の 5 - ノルボルネン - 2 - メチルアミンを加えた。反応混合物を、0 に冷却した。この混合物に、添加漏斗によって、100 g ( 0.59 モル ) の 1, 1, 1 - トリフルオロメタンスルホニルクロリドを加え、反応混合物を一晩攪拌した。反応混合物を濾過して、トリエチルアンモニウム塩酸塩を除去した。揮発物を、ロータリーエバポレーションによって濾液から除去して、固体を生じた。その固体を、ジエチルエーテル中に溶解させ、得られた溶液を、脱イオン水で数回抽出した。脱色用炭素で処理し且つ無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、有機相を濾過し、そして溶媒をロータリーエバポレーションによって除去した。得られた黄色油状生成物を、シリカカラムを介してヘキサン / エーテル ( 10 : 1 ) 混合物で溶離して、無色油状物を 60 % 収率で生じた。その生成物を、<sup>1</sup> H、<sup>13</sup> C N M R および質量分析によって識別した。

30

## 【 0 0 9 3 】

モノマー合成実施例 S - 2。T F S E t N B ( M 3 ) の合成

[0098] マグネチックスターラーおよび添加漏斗を装備した乾燥 1 L 丸底フラスコ中に、500 m L の乾燥テトラヒドロフラン、59 g ( 0.58 モル ) のトリエチルアミンおよび 77 g ( 0.56 モル ) の 5 - ノルボルネン - 2 - エチルアミンを加えた。反応混合物を、0 に冷却した。この混合物に、添加漏斗によって、98 g ( 0.58 モル ) の 1, 1, 1 - トリフルオロメタンスルホニルクロリドを加え、反応混合物を、周囲温度に暖めた。反応混合物を、40 時間攪拌し、濾過して、トリエチルアンモニウム塩酸塩を除去した。揮発物を、ロータリーエバポレーションによって濾液から除去して、146 g の粗生成物を生じた。その粗生成物を、330 g のヘキサンおよび 200 g のテトラヒドロフラン中に溶解させ、300 g の水中 20 % 硫酸溶液で 3 回抽出後、300 g の脱イオン水で

40

50

3回抽出した。有機溶液を、ロータリーエバポレーションによって濃縮し、そして短路蒸留ヘッドを用いて減圧で蒸留して、 $^1\text{H}$  NMR分光法で特性決定される102gの最終生成物を得た。

#### 【0094】

モノマー合成実施例S-3。MMHFPNB(M5)の合成

[0099] NaH(60%, 554g, 13.8mol)を、機械的攪拌機、添加漏斗、サーモウェルおよび窒素ガス入口付き冷却器を装着した4首22Lフラスコ中に入れた。5300mlの乾燥THFを加え、攪拌を始めた。得られたスラリーを、-13に冷却しながら機械的に攪拌した。エンド-ノエキソ-NBC $\text{H}_2$ OH(1, 300g, 10.47mol)を、1000mlの乾燥THF中に溶解させ、そして速やかに、NaH/THF混合物に滴加した。添加時間は、-13~-2の温度で30分間であった。温度が-4に低下した時点で、冷却浴を除去し、そして反応を室温に暖め且つ一晩攪拌させた。その反応を、-11に冷却し、1,900g(10.55mol)のヘキサフルオロイソブチレンエポキシド(HFIBO)を滴加した。添加時間は、-10~+7の温度で2.5時間であった。GC分析は、15%のエンド-ノエキソ-NBC $\text{H}_2$ OHおよび83.4%のエンド-ノエキソ-MMHFPNBが存在したことを示した。その混合物を、室温に暖めたところ、それは、激しい排ガスを伴って28に僅かに発熱し始めた。室温で6.6時間後、GC分析は、0.7%の未反応エンド-NBC $\text{H}_2$ OHおよび91.4%のエンド-ノエキソ-MMHFPNBを示した。

10

20

#### 【0095】

[00100]更に10.4gのHFIBOを加え、その混合物を、一晩攪拌させた。GC分析は、0.2~0.3%の未反応エンド-ノエキソ-NBC $\text{H}_2$ OHおよび93.2~97.7%のエンド-ノエキソ-MMHFPNBを示した。その混合物を、更に5.25時間攪拌後、-3に冷却した。初期100mlの水を、30分間にわたって極めて徐々に加えて、水素化ナトリウムを消沈させた。温度は、-3~+8であった。発熱が止んだ時点で、更に200mlの水を加えた。得られた溶液を、ロータリーエバポレーションして、4082gの褐色固体のNaNBMMHF Pを得た。

#### 【0096】

[0100]次に、その固体を、1743g、1712gおよび627gの三部分に分けた。各々を、2000ml、1800mlおよび750mlの熱ヘプタン中にそれぞれ入れた。曇り溶液を得、それらを、Celite濾過助剤を介して濾過した。得られた濾液を、沈澱したNaOHから傾瀉した。それら溶液を、一晩冷却させて、硬質結晶を沈澱させた。これら(R1)を、濾過によって集めて、2094gを生じた。GC分析(酸性化試料について)は、0.09%のNBMeOH、97.7%のエンド-ノエキソ-MMHFPNBおよび2.0%のエンド-ノエキソ-NBaMMHF P付加物を示した。これら結晶(R1)を、2100ml沸騰ヘプタン中に溶解させた。ヘプタン上澄みを、不溶性NaOH固体から傾瀉した。NaNBMMHF P溶液を、氷浴中で冷却しながら機械的に攪拌した。得られたヘプタン中の結晶の濾過は、1845g(R2)を生じたが、そのGC分析は(酸性化試料について)、NBC $\text{H}_2$ OHの不存在と、98.1%のエンド-ノエキソ-MMHFPNBを示した。初期母液(R1からのML1)を、ロータリーエバポレーションした。得られた固体を、濾過によって集めて、0.04%のNBC $\text{H}_2$ OHおよび96.5%のMMHFPNBを含む641gを生じた。その濾液(ML2)を、固体が沈澱するまでロータリーエバポレーションした。これらを、濾過によって集めて、422gを生じたが、それは、GC分析で(酸性化試料について)、NBC $\text{H}_2$ OHの不存在、98.2%のMMHFPNBおよび1.7%のNBaMMHF P付加物を示した。

30

40

#### 【0097】

[0101]前に用いられたCelite濾過助剤を、約1000mlのヘプタン中で還流し、濾過した。濾液をロータリーエバポレーションして、199gの白色固体を生じた。これを、熱ヘプタンから再結晶させて、137gを生じたが、それは、NBC $\text{H}_2$ OHの不存在、98.3%のMMHFPNB異性体および1.8%のNBaMMHF P付加物を示した

50

。ML 2からの母液 (ML 3)を、固体が沈澱するまでロータリーエバポレーションした。これらを濾過し、ヘプタンで洗浄して、0.3%のNBCH<sub>2</sub>OHを含有する34gを生じた。R 2からの母液 (R 2 ML)を、固体が沈澱するまでロータリーエバポレーションした。これらを濾過し、ヘプタンで洗浄して、239gを得たが、それは、GC分析でNBCH<sub>2</sub>OHの不存在を示した。Celite 抽出からの母液およびR 2 MLを一緒にし、そして固体が沈澱するまでロータリーエバポレーションした。これらを濾過し、ヘプタンで洗浄して、56.5gを生じたが、それは、GC分析でNBCH<sub>2</sub>OHの不存在を示した。NaOH固体を、200mlのヘプタンと一緒に加熱し、Celite パッドを介して注ぎ、得られた濾液をロータリーエバポレーションして、39.8gの固体とした。これらを、ヘプタンから再結晶させて、34.7gを生じ、GC分析でNBCH<sub>2</sub>OHの不存在を示した。< 0.04%のNBCH<sub>2</sub>OHの固体および結晶を全て一緒にして、3332gを98%収率で生じた。

10

20

30

40

50

#### 【0098】

[0102]これらを、次のように三部分に分け且つ水中に溶解させた。1438.2gを1500mlの水中、1226gを1500mlの水中、そして633gを750mlの水中。633g / 750mlの試料に、75mlの水中に溶解した更に34.77gを加えた。1500mlの溶液は各々、500mlの濃HClで酸性にしたが、825mlの溶液は、250mlの濃HClで処理した。分離した下方相を一緒にして、3736gのMMHF PNB曇り液を生じた。これを、500mlおよび1000mlの3.5N HClで、そして1000mlのブラインで洗浄した。液体は透明にならなかった。その液体を、1400mlずつの二つに分け、各々を、ジクロロメタンで2000mlに希釈した。各々の溶液を、3 x 1000mlのブラインで洗浄してpH 4とした後、硫酸ナトリウム上で乾燥させた。乾燥した溶液のGC分析は、NBCH<sub>2</sub>OHの不存在、98.6%のMMHF PNB異性体および1.4%のNBaMMHF P付加物を示した。その溶液を濾過し、ロータリーエバポレーションして、3240gを生じた。これを、12インチ Vigreux カラムを介して約88.0 (1.8トル)で真空蒸留して、生成物を全2298g (72%収率)で回収した。最終生成物は、98.4%のエンド / エキソ - MMHF PNBおよび1.7%のNBaMMHF P異性体であると分析した。エンド - / エキソ - 比率は83 : 17であった。

#### 【0099】

モノマー合成実施例 S - 4。EMHF PNB (M 6)の合成

[0103]NaH (60%, 97g, 2.43mol, 1.5当量)を、機械的攪拌機、添加漏斗、窒素ガス入口およびサーモウエルを装着した4首5Lフラスコ中に入れた。反応装置は、早期に、熱風乾燥機により、窒素フラッシュ下で130 に加熱することによって乾燥させた。乾燥THF (800ml)を加え、得られたスラリーを、-11.3 に冷却しながら機械的に攪拌した。エンド - / エキソ - NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (223g, 1.62mol)を、200mlの乾燥THF中に溶解させ、そして速やかに、NaH / THF混合物へ滴加した。添加時間は、-11 ~ -5 の温度で6分間であった。反応を室温に加温し且つ一晩攪拌した。その反応を、-13 に冷却し、そして299g (1.66mol)のヘキサフルオロイソブチレンエポキシド (HFIBO)を滴加した。添加時間は、温度を-7 に加温しながら26分間であった。その混合物を、1時間にわたって室温に加温した。GC分析は、41%のNBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHおよび59%のEMHF PNBを示した。室温で4時間後、GC分析は、15%の未反応エンド - / エキソ - NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHを検出した。その混合物を、34 ~ 41 に3.5時間加熱して、4.6%のNBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHおよび89.5%のEMHF PNBを生じた。加熱は、34で一晩 (14時間)続けて、2.0%のNBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHおよび93.3%のEMHF PNBを生じた。37 ~ 40 で更に3時間の加熱は、反応のそれ以上の進行を生じなかった。その混合物を、-8 に冷却し、800mlの水を加えて消沈させた。混合物を、3 x 300mlのヘプタンで洗浄することで、若干の未反応NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHを除去後、275mlの濃塩酸で酸性にした。有機層を、下方水性相から分離し、500ml

1のラインでpH2の洗液まで洗浄した。GC分析は、1.8%のNBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHおよび96.8%のEMHFPNBを示した。有機相を、300mlの25%水性NaOHで処理後、20~2トルでロータリーエバポレーションして、最初にTHFを、次に水を除去した。これは、658.6gの黄褐色固体を生じた。

【0100】

[0104]次に、その固体を、500mlの熱ヘプタン中に溶解させた。ヘプタン部分を、分離した下方水性相から傾瀉した。ヘプタン溶液を、メタノール/氷浴中で冷却して、結晶化を誘発した。濾過およびヘプタンでの洗浄は、0.3%のNBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHおよび98.9%のEMHFPNBを含有した白色固体を生じた。その固体を、500mlの沸騰ヘプタンから再結晶させた。ヘプタン溶液を、再度、分離した少量の水性相から傾瀉した。ヘプタン溶液を、メタノール/氷中で冷却し、得られた結晶を、濾過によって集めた。これは、401.18gの白色固体を生じたが、それは、GC分析でNBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHの不存在を示した。ナトリウム塩を、500mlの温水中に溶解させた。得られたヘプタン相を分離した。残りの水性相を、150mlの濃HClで酸性にしてpH<2とした。十分に混合後、下方生成物相を分離して、239.36gの橙色液体を生じた。

10

【0101】

[0105]これを、250mlのジクロロメタンで希釈し、そして2x200mlの3.5N HClで洗浄して透明にした。ジクロロメタン溶液を、3x500mlのラインで洗浄してpH4とした。その溶液を、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーションして、約260gを生じた。

20

【0102】

[0106]その物質を、12インチ Vigreux カラムを介して蒸留して、次の画分を生じた。(i) 49~78 (1.30~1.50トル)、7.08g、99.5%のEMHFPNB、0.2%のNBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; (ii) 73~69 (0.97トル)、122.14g、99.8%のMMHFPNB、0.13%のNBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、および(iii) 70~67 (1.15~0.91トル)、113.68g、99.7%のEMHFPNB、NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OHの不検出。>99.7%純度生成物の収量は、235.82g(46%収率)であった。

【0103】

モノマー合成実施例S-5。BMHFPNB(M7)の合成

30

[0107]NaH(60%, 32.8g, 0.82mol, 1.5当量)を、機械的攪拌機、添加漏斗、窒素ガス入口およびサーモウェルを装着した4首2Lフラスコ中に入れた。乾燥THF(320ml)を加え、得られたスラリーを、-12に冷却しながら機械的に攪拌した。エンド-/エキソ-NBCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH(NBBuOH)(90.9g, 0.547mol)を、60mlの乾燥THF中に溶解させ、そして速やかに、NaH/THF混合物に滴加した。添加時間は、-13~-11の温度で14分間であった。その混合物を、室温に暖め且つ一晩攪拌させた。反応を-9に冷却し、そして101.9g(0.566mol)のヘキサフルオロイソブチレンエボキシド(HFIBO)を滴加した。添加時間は、-9~-4の温度で9分間であった。その混合物を、45分以内に室温に暖めた。GC分析は、50.6%の未反応NBBuOHおよび44.8%のHFIBO付加物を示した。室温で9時間後に得られたGC分析は、9.5%の未反応NBBuOHおよび83.4%の生成物を示した。室温で更に19時間で、4.7%の未反応NBBuOHおよび90.9%の生成物を生じた。更に10.8gのHFIBOを加えた。10分後、GC分析は、4.6%の未反応NBBuOHおよび91.5%の生成物を示した。混合物を、30~39に1時間加熱した。GC分析は、2.4%の未反応NBBuOHおよび91.7%の生成物を示した。混合物を室温で更に3日間攪拌して、119.4時間の全反応時間を与えた。GC分析は、出発物質が残っていないことを示したが、生成物転化率は93.8%であった。更に存在していたのは、4%の未知の不純物であり、二重HFIBO付加物であると考えられた。その混合物を、-14.2に冷却し、そして330mlの水を加えて消沈させた。4分後、温度は-2.1に達し

40

50

、それ以上の発熱は起こらなかった。次に、残りの水を速やかに加えた。その冷混合物を、 $3 \times 300 \text{ ml}$ のヘプタンで抽出した。ヘプタン抽出物は、H F I B Oオリゴマーおよび若干の推測二重H F I B O付加物を取り出した。そのヘプタン抽出物の組成は、 $41.3\%$ の生成物、 $12.2\%$ の推測二重H F I B O付加物および $>45\%$ のオリゴマーであった。ヘプタン抽出物をロータリーエバポレーションして、 $28.42 \text{ g}$ とした。

【0104】

[0108]水性相を、 $70 \text{ ml}$ の濃塩酸で酸性にして $\text{pH} < 2$ とした。それら相を分離し、上方有機相を、 $2 \times 250 \text{ ml}$ のブラインで洗浄して $\text{pH} 5$ とした。これを、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーションして、 $185 \text{ g}$  ( $98\%$ 収率)の黄色液体とした。GC分析は、 $94.8\%$ の生成物および $4.0\%$ の推測二重H F I B O付加物を示した。酸性にした水性相を、 $2 \times 200 \text{ ml}$ のジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン抽出物を、 $400 \text{ ml}$ のブラインで洗浄して $\text{pH} 5$ とした後、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーションして、僅か $3.3 \text{ g}$ の追加の物質を生じた。GC分析は、その組成が、大部分の( $185 \text{ g}$ )試料と同一であることを示した。その $185 \text{ g}$ 試料を、 $200 \text{ ml}$ のトルエン中に溶解させ、 $200 \text{ ml}$ の $25\%$ 水性KOHで処理した。得られた乳状懸濁液を、徹底的にロータリーエバポレーションして、黄色油状物を生じた。この油状物は、結晶化することも凝固することもできなかった。その油状物を、 $200 \text{ ml}$ のヘプタン中に溶解させ、 $90 \text{ ml}$ の濃HClで酸性にした。

10

【0105】

[0109]水性相を除去後、ヘプタン部分を、僅かな水性NaOH相が分離するまで、 $25\%$ の水性水酸化ナトリウムで少量ずつ処理した。全 $110 \text{ ml}$ の $25\%$ 水性水酸化ナトリウムを加えた。僅かな水性相を除去し、残りのヘプタン相をロータリーエバポレーションして、黄色油状物とした。これを、メタノール/氷浴中で冷却して、NaNBBMHFPの口ウとしての凝固をもたらした。その口ウ( $18 \text{ g}$ )を、 $20 \text{ ml}$ のヘプタン中でスラリーにした後、加熱して溶解させた。得られた曇り混合物を静置させて、水を沈ませ且つヘプタン相を透明にした。水を除去後、ヘプタン溶液を、メタノール-氷中で冷却して、結晶化を誘発した。得られた結晶を、 $40 \text{ ml}$ のヘプタン中でスラリーにし、濾過し、ヘプタンで洗浄して固体を生じて、 $98.6\%$ の生成物および $0.5\%$ の推測二重H F I B O付加物として分析した。残りの $218.60 \text{ g}$ のNaNBBMHFP口ウを、 $200 \text{ ml}$ の熱ヘプタン中に溶解させた。その混合物を、静置させ且つ残留水を分離させた。水相を除去し、残りの溶液を、メタノール-氷浴中で冷却して、結晶化を誘発した。その固体を、 $300 \text{ ml}$ のヘプタンと混合し、濾過し、ヘプタンで洗浄した。これは、 $98.0\%$ 純度および $0.7\%$ の二重H F I B O付加物を有する物質を生じた。パイロットおよび大部分の結晶収量を一緒にして、 $268 \text{ g}$ を生じた。これを、 $300 \text{ ml}$ の熱ヘプタン中に溶解させ、メタノール-氷浴中で冷却して、結晶化を誘発後、攪拌して、微細結晶の結晶化を誘発した。それら結晶を、 $200 \text{ ml}$ のヘプタンで希釈してスラリーを生じた後、濾過し、ヘプタンで洗浄した。これは、 $98.8\%$ 純度で $233 \text{ g}$ を生じた。これら結晶を、再度、正に記載のように $300 \text{ ml}$ の熱ヘプタンから再結晶させて、再度 $98.8\%$ 純度物質を生じた。それら結晶を、 $300 \text{ ml}$ の脱イオン水中に分散させて、残留するヘプタンゆえの曇った暗い溶液を生じた。NaNBBMHFP溶液を、 $200 \text{ ml}$ の水で更に希釈した。その溶液を、 $50 \text{ ml}$ の濃HClで酸性にして $\text{pH} < 2$ とした。相を分離した。上方有機相を、 $100 \text{ ml}$ のブラインで洗浄して $\text{pH} 6$ とした。これを、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーションして、懸濁した固体を含む $137 \text{ g}$  ( $72\%$ 収率)の曇り液体を生じた。これを、ジクロロメタンで希釈し、 $2 \times 100 \text{ ml}$ の $3.5 \text{ N}$  HClで洗浄した。次に、有機相を、 $100 \text{ ml}$ および $2 \times 200 \text{ ml}$ のブラインで洗浄して $\text{pH} 6$ とした。有機溶液を、硫酸ナトリウム上で乾燥させ、濾過し、ロータリーエバポレーションして、 $139.5 \text{ g}$ の透明黄色液体を生じた。GC分析は、 $99.0\%$ 純度を示した。その物質を真空蒸留して、 $126.8 \text{ g}$  ( $76\%$ 収率)のエンド/エキソ-NBBMHFPを $>98.5\%$ 純度で生じた。

20

30

40

50

## 【0106】

モノマー合成実施例 S - 6。G l y M H F P N B ( M 8 ) の合成

[0110] マグネチックスターラー、冷却器および添加漏斗を装備した乾燥 1 L 丸底フラスコ中に、400 mL の乾燥テトラヒドロフラン、7.8 g ( 0.032 モル ) の水素化ナトリウムおよび 46 g ( 0.27 モル ) の 2 - ( ビシクロ [ 2.2.1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメトキシ ) エタノール ( N B G l y O H ) を加えた。反応混合物を、50 に加熱し、そして窒素雰囲気中で一晚攪拌し且つドライアイス中で冷却した。この混合物に、添加漏斗によって、63 g ( 0.35 モル ) の 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロエチレンオキシド ( H F I B O ) を加え、反応混合物を、周囲温度に暖め且つ 3.5 時間攪拌した。得られた溶液を、150 g の 20 % 硫酸溶液で処理後、150 g の脱イオン水で 3 回抽出した。その溶液を、ロータリーエバポレーションによって濃縮して、<sup>1</sup>H NMR 分光法で特性決定される 80 g の最終生成物を得た。

10

## 【0107】

モノマー合成実施例 S - 7。M M ( M M H F P ) 2 N B ( M 10 ) の合成

[0111] マグネチックスターラーを装備した乾燥 120 mL 反応容器中に、10 mL の乾燥テトラヒドロフランおよび 1.56 g ( 0.065 モル ) の水素化ナトリウムを、ドライボックス中において加えた。この懸濁液に、20 mL の無水テトラヒドロフラン中に溶解した 5.0 g ( 0.027 モル ) の 2 - ( ビシクロ [ 2.2.1 ] ヘプタ - 5 - エン - 2 - イルメチル ) プロパン - 1, 3 - ジオール ( M M ( M O H )<sub>2</sub> N B ) を加えた。ガス発生が止んだ後、容器を密封した。反応混合物を、発生したガスを全てシリンジ針によって抜きながら且つ 15 時間攪拌しながら 40 に加熱した。その混合物を、氷 / 水浴中で冷却した。この混合物に、シリンジ移行によって、12.6 g ( 0.068 モル ) の 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロエチレンオキシド ( H F I B O ) を加えた。反応混合物を、周囲温度に暖め且つ 20 時間攪拌した。得られた溶液を、75 g の 30 % 硫酸溶液で処理後、100 mL の脱イオン水で 2 回抽出した。有機相を、ロータリーエバポレーションによって濃縮して溶媒を除去して、<sup>1</sup>H NMR 分光法で特性決定される 13 g の最終生成物を得た。

20

## 【0108】

ポリマー合成実施例

ポリマー合成実施例 P - 1 ( a - c )。H F A N B ( M 2 ) の重合。

30

[0112] 反応容器に、H F A N B、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。この容器を密封し、ドライボックス中に入れた。固体 P d - 1206 および D A N F A B A を、混合物に加えた。容器を密封し、ドライボックスから取り出した。モノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。次に、その混合物を、17 時間攪拌しながら所望の温度 ( 1 a には 100、そして 1 b および 1 c には、110 ) に加熱した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中のポリマー溶液の G P C 分析を行って、分子量を決定した ( 表 P - 1 )。

## 【0109】

[0113] 下の各々の表において、与えられた場合のモノマーの値は、グラム、モル ( g , m o l ) であり、P d - 1206 の値は、グラム、ミリモル ( g , m m o l ) であり、D A N F A B A の値は、( g , m m o l ) であり、トルエン ( T o l . ) および酢酸エチル ( E A ) の値は、( g ) であり、ギ酸 ( F A ) の値は、( m o l % ) であり、そして収率の値は、( % ) である。

40

## 【0110】

【表 1】

表P-1

実施例	M2	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	Mw	PDI
1a	11.0, 0.040	0.024, 0.020	0.048, 0.060	11.4	3.81	1	61	21,919	2.45
1b	8.22, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.93	2.98	10	45	4,558	1.72
1c	8.22, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.93	2.98	20	38	3,660	1.66

10

## 【0111】

ポリマー合成実施例 P - 2 ( a - c ) 。 T F S N B ( M 1 ) の重合。

[0114] 反応容器に、T F S N B、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。この容器を密封し、ドライボックス中に入れた。固体 P d - 1 2 0 6 および D A N F A B A を、混合物に加えた。容器をドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を、17時間撹拌しながら所望の温度（実施例 3 a には 100、そして実施例 3 b および 3 c には 110）に加熱した。触媒およびモノマーを混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中のポリマー溶液の G P C 分析を行って、分子量を決定した（表 P - 2）。

20

## 【0112】

【表 2】

表P-2

実施例	M1	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	Mw	PDI
2a	10.2, 0.040	0.024, 0.020	0.048, 0.060	11.4	3.81	1	89	16,824	2.40
2b	7.66, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.47	2.82	10	59	2,860	1.43
2c	7.66, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.47	2.82	20	46	2,121	1.31

30

## 【0113】

ポリマー合成実施例 P - 3 ; T F S E t N B ( M 3 ) の重合

[0115] 反応容器に、T F S E t N B、トルエンおよび酢酸エチル、そして窒素を充填した。この容器を密封し、ドライボックス中に入れた。固体 P d - 1 2 0 6 および D A N F A B A を加えた。容器をドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を、17時間撹拌しながら 100 に加熱した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中のポリマー溶液の G P C 分析を行って、分子量を決定した（表 P - 3）。P D I は、1.68 であると決定した。

40

## 【0114】

【表 3】

表P-3

実施例	M3	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	Mw
3	8.07, 0.030	0.018, 0.015	0.036, 0.045	8.93	2.98	20	32	4,472

## 【0115】

ポリマー合成実施例 P-4(a-b); MMHFPNB(M5)の重合

10

[0116]反応容器に、MMHFPNB、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、そして窒素を散布した。この容器を密封し、ドライボックス中に入れた。DANFABAを容器に加え、その容器をドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき窒素を散布済みの所望量のギ酸を容器に加えた。Pd-1206溶液(2重量パーセント)を、クリンキャップバイアル中の酢酸エチル中で別個に作り、ドライボックス中に密封した。反応容器を100に加熱した。Pd-1206溶液を、加熱した反応混合物に加え、そして実施例5aには17時間および実施例5bには20時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中のポリマー溶液のGPC分析を行って、分子量を決定した(表P-4)。

## 【0116】

20

【表 4】

表P-4

実施例	M5	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	Mw	PDI
4a	6.06, 0.020	0.024, 0.020	0.096, 0.120	6.74	2.24	4	64	13,841	2.81
4b	39.5, 0.130	0.157, 0.130	0.312, 0.390	43.2	15.5	20	76	5,247	1.89

## 【0117】

30

ポリマー合成実施例 P-5(a-b)。MMHFPNB(M5)の重合

[0117]反応容器に、MMHFPNB、ギ酸、DANFABA、トルエンおよび酢酸エチルを充填した。ドライボックス中において、Pd-1206溶液(2重量パーセント)を、クリンキャップバイアル中の酢酸エチル中で作り、密封した。反応器中の溶液を、窒素ブランケット下で100に加熱し、酢酸エチル中のPd-1206溶液を、加熱した反応混合物に圧力シリンダーによって加え、16~17時間までの所望の持続時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、4-メチルペンタン-2-オール中の溶液として得た。GPC分析を行って、ポリマーの分子量を決定した(表P-5)。実施例4aおよび実施例4bのPDIは、1.49であると決定した。

## 【0118】

40

【表 5】

表P-5

実施例	M5	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	Mw
P-5a	494, 1.63	1.96, 1.63	3.90, 4.87	540	180	20	73	3,673
P-5b	1,201, 3.95	4.76, 3.90	9.489, 11.80	1,313	438	20	74	3,545

50



## 【 0 1 1 9 】

ポリマー実施例 P - 6 ( A - E )。E M H F P N B ( M 6 ) の重合

[0118]反応容器に、E M H F P N B、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。その容器を密封し、ドライボックス中に入れた。固体 P d - 1 2 0 6 および D A N F A B A を、実施例 7 a、実施例 7 c、実施例 7 d および実施例 7 e の反応容器に加え、密封し、そしてドライボックスから取り出した。実施例 7 b の場合、D A N F A B A を反応容器に加え、ドライボックスから取り出した。P d - 1 2 0 6 溶液 ( 2 重量パーセント ) を、クリンピュキャップバイアル中の酢酸エチル中で別個に作り、ドライボックス中で密封して、実施例 7 b で用いた。モノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を、反応容器に加えた。その混合物を、1 0 0 に加熱した。酢酸エチルの P d - 1 2 0 6 溶液を、実施例 7 b の加熱した反応混合物に加えた。反応混合物を、1 7 ~ 2 0 時間までほぼ一晩の持続時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中のポリマー溶液の G P C 分析を行って、分子量を決定した ( 表 P - 6 )。

10

## 【 0 1 2 0 】

## 【 表 6 】

表 P - 6

実施例	M6	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	Mw	PDI
6a	16. 7, 0. 05	0. 064, 0. 01	0. 127, 0. 16	17. 95	5. 97	40	85	28, 656	3. 61
6b	6. 36, 0. 02	0. 024, 0. 02	0. 096, 0. 12	7. 03	2. 34	5	61	18, 321	2. 94
6c	41. 3, 0. 13	0. 157, 0. 13	0. 312, 0. 39	44. 8	14. 9	30	85	11, 106	2. 63
6d	4. 73, 0. 02	0. 018, 0. 002	0. 036, 0. 05	5. 15	1. 72	30	59	4, 504	1. 85
6e	4. 73, 0. 02	0. 018, 0. 002	0. 036, 0. 05	5. 15	1. 72	35	68	3, 391	1. 54

20

30

## 【 0 1 2 1 】

ポリマー合成実施例 P - 7 ( a - b )。E M H F P N B ( M 6 ) の重合

[0119]好適なサイズの反応器に、E M H F P N B、ギ酸、D A N F A B A、トルエンおよび酢酸エチルを充填した。ドライボックス中において、P d - 1 2 0 6 溶液 ( 2 重量パーセント ) を、クリンピュキャップバイアル中の酢酸エチル中で作り、密封した。反応器中の溶液を、窒素雰囲気下で 1 0 0 に加熱し、そして酢酸エチル中の P d - 1 2 0 6 溶液を、加熱した反応混合物に圧力シリンダーによって加えた。反応混合物を、1 6 ~ 1 7 時間までの所望の持続時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、4 - メチルペンタン - 2 - オール中の溶液として得た。G P C 分析を行って、ポリマーの分子量を決定した ( 表 P - 7 )。

40

## 【 0 1 2 2 】

## 【 表 7 】

表 P - 7

実施例	M6	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	Mw	PDI
7a	410, 1. 29	1. 56, 1. 29	3. 09, 3. 87	445	147	30	79	7, 672	1. 87
7b	1, 199, 3. 77	4. 55, 3. 80	9. 06, 11. 30	1, 305	435	26	62	7, 645	1. 91

50

## 【 0 1 2 3 】

ポリマー合成実施例 P - 8 ( a - d )。 B M H F P N B ( M 7 ) の重合

[0120] 反応容器に、 B M H F P N B、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。その容器を密封し、ドライボックス中に入れた。 D A N F A B A を、反応容器に加えた。容器を密封し、ドライボックスから取り出した。 P d - 1 2 0 6 溶液 ( 2 重量パーセント ) を、別個のクrimpキャップバイアル中の酢酸エチル中で作り、ドライボックス中で密封した。モノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を、反応容器に加え、 1 0 0 に加熱した。酢酸エチル中の P d - 1 2 0 6 溶液を、加熱した容器に加え、 1 7 時間 ( 実施例 8 c には 1 8 時間 ) 撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中のポリマー溶液の G P C 分析を行って、分子量を決定した ( 表 P - 8 )。

10

## 【 0 1 2 4 】

## 【 表 8 】

表 P - 8

実施例	M7	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
8a	6.92, 0.02	0.02, 0.02	0.10, 0.12	7.63	2.54	10	45	33,872	3.75
8b	6.92, 0.02	0.02, 0.02	0.10, 0.12	7.63	2.54	20	58	25,128	3.29
8c	30.1, 0.09	0.11, 0.09	0.21, 0.26	51.6	13.8	0.3	66	19,699	2.34
8d	6.92, 0.02	0.02, 0.02	0.10, 0.12	7.63	2.54	40	55	15,895	2.61

20

## 【 0 1 2 5 】

ポリマー合成実施例 P - 9。 B M H F P N B ( M 7 ) の重合

[0121] 好適なサイズの反応器に、 E M H F P N B、ギ酸、 D A N F A B A、トルエンおよび酢酸エチルを充填した。ドライボックス中において、 P d - 1 2 0 6 溶液 ( 2 重量パーセント ) を、クrimpキャップバイアル中の酢酸エチル中で作り、密封した。反応器中の溶液を、窒素ブランケット下で 1 0 0 に加熱した。酢酸エチル中の P d - 1 2 0 6 溶液を、加熱した反応混合物に圧力シリンダーによって加えた。その混合物を、 1 8 時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。 G P C 分析を行って、ポリマーの分子量を決定した ( 表 P - 9 )。

30

## 【 0 1 2 6 】

## 【 表 9 】

表 P - 9

実施例	M7	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
9	260, 0.75	0.91, 0.75	1.80, 2.25	445	148	30	63	21,470	2.59

40

## 【 0 1 2 7 】

ポリマー合成実施例 P - 1 0 ( a - c )。 G l y M H F P N B ( M 8 ) の重合

[0122] 反応容器に、 G l y M H F P N B、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。この容器を密封し、ドライボックス中に入れた。固体 P d - 1 2 0 6 および D A N F A B A を加えた。容器をドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その混合物を、 1 0 0 に加熱し且つ 1 7 時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中の溶液としてのポリマーの G P C 分

50

析を行って、分子量を決定した（表 P - 10）。

【0128】

【表10】

表P-10

実施例	M8	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>n</sub>	PDI
10a	10.44, 0.03	0.02, 0.02	0.04, 0.05	11.7	3.89	3	89	31,820	4.55
10b	10.44, 0.03	0.02, 0.02	0.04, 0.05	11.6	3.87	10	49	16,011	3.27
10c	10.44, 0.03	0.02, 0.02	0.04, 0.05	11.6	3.87	20	58	12,084	2.89

10

【0129】

ポリマー合成実施例11（a - b）。GlyMHFPNB（M8）の重合

[0123] 好適なサイズの反応器に、GlyMHFPNB、ギ酸、DANFABA、トルエンおよび酢酸エチルを充填した。ドライボックス中において、Pd-1206溶液（2重量パーセント）を、クrimpキャップバイアル中の酢酸エチル中で作り、密封した。反応器中の溶液を、窒素ブランケット下で100℃に加熱した。酢酸エチル中のPd-1206溶液を、加熱した反応混合物に圧力シリンダーによって加え、そして実施例11aには16時間および実施例11bには18時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。GPC分析を行って、ポリマーの分子量を決定した（表P-11）。

20

【0130】

【表11】

表P-11

実施例	M8	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
11a	125, 0.36	0.43, 0.36	0.87, 1.08	136	45	30	75	9,950	2.32
11b	125, 0.36	0.43, 0.36	0.87, 1.08	277	93	30	78	6,580	2.03

30

【0131】

ポリマー合成実施例P-12（a - c）。MMHF PNB（M5）およびFPCNB（M4）の重合

[0124] 反応容器に、MMHF PNB、FPCNB、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。その容器を密封し、ドライボックス中に入れた。Pd-1206およびDANFABAを容器に加えた。容器をドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を、100℃に加熱し且つ22時間撹拌した。触媒およびモノマーを反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。H-NMR分光法を用いて、ポリマーの組成を決定した。テトラヒドロフラン中の溶液としてのポリマーのGPC分析を行って、分子量を決定した（表P-12）。

40

【0132】

## 【表 1 2】

表P-12

実施例	M5	M11	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
12a	7.78, 0.03	1.73, 0.01	0.04, 0.03	0.08, 0.10	10.5	3.5	10	71	5,795	1.78
12b	7.45, 0.03	2.84, 0.01	0.04, 0.04	0.08, 0.11	11.4	3.79	10	63	4,775	1.63
12c	7.45, 0.03	2.84, 0.01	0.04, 0.04	0.08, 0.11	11.3	3.76	15	83	3,434	1.51

10

## 【0133】

ポリマー合成実施例13(A-C)。EMHFPNB(M6)およびFPCNB(M4)の重合

[0125]反応容器に、EMHFPNB、FPCNB、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。その容器を密封し、ドライボックス中に入れた。固体Pd-1206およびDANFABAを加えた。容器をドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を、撹拌しながら100℃に22時間加熱した。触媒およびモノマーを反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。H-NMR分光法を用いて、ポリマーの組成を決定した。テトラヒドロフラン中の溶液としてのポリマーのGPC分析を行って、分子量を決定した(表P-13)。

20

## 【0134】

## 【表 1 3】

表P-13

実施例	M6	M4	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
13a	10.18, 0.03	2.16, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.6	4.5	10	76	11,917	2.62
13b	8.90, 0.03	3.24, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.4	4.5	10	76	8,551	2.24
13c	8.90, 0.03	3.24, 0.01	0.048, 0.04	0.10, 0.12	13.4	4.5	15	69	7,683	2.10

30

## 【0135】

ポリマー合成実施例P-14(a-c)。GlyMHFPNB(M8)およびFPCNB(M4)の重合

[0126]反応容器に、GlyMHFPNB、FPCNB、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。その容器を密封し、ドライボックス中に入れた。固体Pd-1206およびDANFABAを容器に加えた。容器をドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を、撹拌しながら100℃に17時間加熱した。触媒およびモノマーを反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中の溶液としてのポリマーのGPC分析を行って、分子量を決定した(表P-14)。

40

## 【0136】

【表 1 4】

表P-1 4

実施例	M8	M4	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	Mw	PDI
14a	6.26, 0.018	0.540, 0.002	0.02, 0.02	0.05, 0.06	7.39	2.46	30	84	8,905	2.55
14b	5.57, 0.016	1.08, 0.004	0.02, 0.02	0.05, 0.06	7.22	2.41	30	66	7,786	2.54
14c	13.4, 0.039	3.11, 0.012	0.03, 0.03	0.06, 0.08	18.0	6.0	30	82	8,700	2.42

10

## 【0 1 3 7】

ポリマー合成実施例 P - 1 5。一つのモノマーの制御付加を用いた MMHF PNB (M5) および FPCNB (M4) の重合。

[0127] 好適なサイズの反応器に、FPCNB、ギ酸、DANFABA、トルエン、酢酸エチル、および全部の MMHF PNB (正確な量については、下の表 P - 1 5 を参照されたい) の一部分 (79.3 重量パーセント) を充填した。残り (20.7 重量パーセント) の MMHF PNB は、反応器に連通しているシリンジポンプに充填する。ドライボックス中において、Pd - 1206 固体を、圧力シリンダーに加えた。無水酢酸エチルを、圧力シリンダーに空気不含で加えて、7 重量パーセントの Pd - 1206 溶液を生じた。反応器中の溶液を、窒素雰囲気下で 100 に加熱し、酢酸エチル中の Pd - 1206 溶液を、加熱した反応混合物に移した。触媒注入後、MMHF PNB が入っているシリンジポンプを開始し、次の所定のスケジュールにしたがってモノマーを反応器に加えた。3.208 g / 分を最初の 8 分間、3.228 g / 分を次の 16 分間、2.544 g / 分を次の 11 分間、2.044 g / 分を次の 14 分間、0.980 g / 分を次の 33 分間、そして 0.324 g / 分を次の 102 分間。

20

## 【0 1 3 8】

[0128] モノマーを制御方式で反応容器に加える所定の重合スケジュールは、次の通りであった。重合を、最初は、一つのバッチにおいて制御付加を伴うことなく行い、同時に、反応容器から時間間隔で試料を抜き取ることによって各々のモノマーの消費を監視した。試料中の未反応モノマーの量は、ガスクロマトグラフィー分析によって決定した。二つのモノマーの互いに関する反応性は、これら分析に基づいて計算した。より反応性のモノマーの制御付加スケジュールを推定し、そして一つまたは双方のモノマーの部分の制御付加を伴う第二重合を、このスケジュールにしたがって行った。各々のモノマーの消費は、この第二重合について時間間隔で決定した。制御付加スケジュールは、双方のモノマーが比較しうる速度で重合によって消費されるまで最適化した。

30

## 【0 1 3 9】

[0129] 反応混合物を、4 ~ 5 時間までの所望の持続時間撹拌した。重合反応を 2 回行い、その二つの反応混合物を一緒にした。触媒および残留モノマーを、反応混合物から除去した。収率は、精製ポリマー溶液中の固体ポリマー含有量に基づいて、Mettler Toledo H alogen Moisture Analyzer を用いて決定した。<sup>19</sup>F - NMR 分光法を用いて、ポリマーの組成を決定した。GPC 分析を行って、ポリマーの分子量を決定した。0.26 N TMAH 中のポリマーの薄膜の水の接触角、滑り角および溶解速度を決定した (表 P - 1 5)。

40

## 【0 1 4 0】

【表 15】

表P-15

実施例	M5	M4	Pd1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	$M_w$	PDI
P-15	1,856, 6.4	431, 1.6	9.7, 0.008	19.2, 0.024	2,538	846	25.6, 0.06	83	4,710	1.50

## 【0141】

ポリマー合成実施例 P - 16 ( a - c )。G l y M H F P N B ( M 8 ) および N B C 4 F 9 ( M 1 3 ) の重合。

10

[0130] 反応容器に、全部の G l y M H F P N B の一部分 ( 1 7 . 5 重量パーセント )、N B C 4 F 9、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。容器を密封し、ドライボックス中に入れ、そして D A N F A B A ( 0 . 0 2 g , 0 . 2 m m o l ) を容器に加えた。残り ( 8 2 . 5 重量パーセント ) の G l y M H F P N B は、反応器に連通しているシリンジポンプに充填する。別個の容器中において、所望量の P d - 1 2 0 6 ( 0 . 0 8 g , 0 . 0 7 m m o l ) を、酢酸エチルと混合して、1 重量パーセントの P d - 1 2 0 6 溶液を作り、密封した。最初の容器に、モノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を 1 0 0 に加熱し、酢酸エチル中の P d - 1 2 0 6 触媒を、シリンジを用いて反応容器に移した。触媒注入後、G l y M H F P N B が入っているシリンジポンプを開始し、次の所定のスケジュールにしたがってモノマーを反

20

## 【0142】

[0131] 1 6 a : 0 . 2 4 4 g / 分を最初の 3 1 分間、0 . 1 7 2 g / 分を次の 7 5 分間、0 . 1 3 7 g / 分を次の 1 3 0 分間、0 . 0 9 8 g / 分を次の 2 0 7 分間、0 . 0 6 9 g / 分を次の 3 1 6 分間、0 . 0 5 7 g / 分を次の 4 4 7 分間、そして 0 . 0 4 9 g / 分を次の 6 0 1 分間。

## 【0143】

[0132] 1 6 b : 0 . 1 5 g / 分を最初の 3 0 分間、0 . 1 2 0 g / 分を次の 8 0 分間、0 . 1 1 0 g / 分を次の 1 5 0 分間、0 . 0 9 0 g / 分を次の 2 4 0 分間、0 . 0 7 0 g / 分を次の 3 5 0 分間、0 . 0 6 0 g / 分を次の 4 7 0 分間、そして 0 . 0 4 0 g / 分を次の 6 0 0 分間。

30

## 【0144】

[0133] 1 6 c : 0 . 1 5 g / 分を最初の 3 0 分間、0 . 1 1 0 g / 分を次の 8 0 分間、0 . 0 8 0 g / 分を次の 1 5 0 分間、0 . 0 6 0 g / 分を次の 2 4 0 分間、0 . 0 4 0 g / 分を次の 3 5 0 分間、0 . 0 3 0 g / 分を次の 4 7 0 分間、そして 0 . 0 2 0 g / 分を次の 6 1 0 分間。

## 【0145】

[0134] 反応混合物を、反応容器の内容物を 1 0 0 で全 2 0 時間保持した後、周囲温度に冷却した。触媒および残留モノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。<sup>19</sup>F - N M R 分光法を用いて、ポリマーの組成を決定した。G P C 分析を行ってポリマーの分子量を決定した ( 表 P - 1 6 )。

40

## 【0146】

【表 16】

表P-16

実施例	M8	M13	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
16a	55.7, 0.16	12.5, 0.04	91.8	30.8	30	84	2,831	1.23
16b	55.7, 0.16	12.3, 0.04	“	“	“	54	3,218	1.25
16c	45.24, 0.13	21.8, 0.07	92.0	30.7	15	“	2,902	1.25

10

## 【0147】

ポリマー合成実施例 P - 17 ( a - c )。G l y M H F P N B ( M 8 ) および F H C N B ( M 1 1 ) の重合。

[0135]好適なサイズの反応ボトルに、G l y M H F P N B、F H C N B、ギ酸、D A N F A B A ( 0 . 0 8 g , 0 . 1 1 m m o l )、トルエンおよび酢酸エチルを充填した。ドライボックス中において、P d - 1 2 0 6 ( 0 . 0 4 g , 0 . 0 4 m m o l ) 固体を、セブタムボトルに加えた。無水酢酸エチルを、そのセブタムボトルにシリンジを用いて加えて、1重量パーセントのP d - 1 2 0 6 溶液を生じた。反応器中の溶液を、窒素雰囲気下で110 に加熱し、そして酢酸エチル中のP d - 1 2 0 6 溶液を、加熱した反応混合物に移した。反応混合物を、16～17時間までの所望の持続時間撹拌した。ポリマーへのモノマーの転化パーセントを、反応混合物中の固体ポリマー含有量に基づいて、Mettler Toledo Halogen Moisture Analyzer を用いて決定した。触媒および残留モノマーを、反応混合物から除去した。H - N M R 分光法を用いて、ポリマーの組成を決定した。G P C 分析を行って、ポリマーの分子量を決定した(表P - 17)。

20

## 【0148】

【表 17】

表P-17

実施例	M8	M11	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
17a	21.9, 0.06	2.69, 0.007	27.0	9.0	30	100	7,790	2.02
17b	20.7, 0.06	4.03, 0.01	“	“	“	“	7,330	1.94
17c	19.5, 0.06	5.38, 0.014	“	“	“	“	6,920	1.86

30

## 【0149】

ポリマー合成実施例 P - 18。G l y M H F P N B ( ( M 8 ) および F O H C N B ( M 1 2 ) の重合。

[0136]好適なサイズの反応ボトルに、G l y M H F P N B、F O H C N B、ギ酸、D A N F A B A ( 0 . 0 8 g , 0 . 1 1 m m o l )、トルエンおよび酢酸エチルを充填した。ドライボックス中において、P d - 1 2 0 6 ( 0 . 0 4 g , 0 . 0 4 m m o l ) 固体を、セブタムボトルに加えた。無水酢酸エチルを、そのセブタムボトルにシリンジを用いて加えて、1重量パーセントのP d - 1 2 0 6 溶液を生じた。反応器中の溶液を、窒素雰囲気下で110 に加熱し、そして酢酸エチル中のP d - 1 2 0 6 溶液を、加熱した反応混合物に加えた。その反応混合物を、16～17時間までの所望の持続時間撹拌した。ポリマーへのモノマーの転化パーセントを、反応混合物中の固体ポリマー含有量に基づき、Mettler Toledo Halogen Moisture Analyzer を用いて決定した。触媒および残留モノマーを、反応混合物から除去した。触媒および残留モノマーを、反応混合物から除去した。H - N M R 分光法を用いて、ポリマーの組成を決定した。G P C 分析を行って、ポリマーの分

40

50

子量を決定した（表 P - 18）。

【0150】

【表18】

表P-18

実施例	M10	M11	Tol.	EA	FA	収率	$M_n$	PDI
18a	21.9, 0.06	2.47, 0.007	27.0	9.0	30	100	12,070	2.71
18b	20.8, 0.06	3.70, 0.011	“	“	“	“	7,980	2.14
18c	19.5, 0.06	4.93, 0.014	“	“	“	“	7,300	2.01

10

【0151】

ポリマー合成実施例 P - 19。MM (MMHFP) 2NB (M10) および FHCNB (M11) の重合。

[0137] 反応容器に、MM (MMHFP) <sub>2</sub> NB、FHCNB、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。その容器を密封し、ドライボックス中に入れた。Pd - 1206 (0.02 g, 0.01 mmol) および DANFABA (0.03 g, 0.04 mmol) を容器に加えた。その容器を、ドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を、100 に加熱し且つ16時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを乾燥粉末として得た。<sup>19</sup>F - NMR 分光法を用いて、ポリマーの組成を決定した。テトラヒドロフラン中の溶液としてのポリマーのGPC分析を行って、分子量を決定した（表 P - 19）。

20

【0152】

【表19】

表P-19

実施例	M10	M11	Tol.	EA	FA	収率	$M_n$	PDI
19	3.65, .01	1.00, 0.003	5.1	1.7	20	54	5,334	1.23

30

【0153】

ポリマー合成実施例 P - 20 (A - B)。MMHFPNB (M5) および NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (M13) の重合。

[0138] 反応容器に、全部のMMHFPNBの一部 (30重量パーセント)、全部のNBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>の一部、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。その容器を密封し、ドライボックス中に入れ、そしてDANFABAを容器に加えた。残り (70重量パーセント) のMMHFPNBは、反応器に連通しているシリンジポンプに充填する。別記の容器中において、所望量のPd - 1206を、酢酸エチルと混合して、1重量パーセントのPd - 1206溶液を作り、密封した。最初の容器に、モノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を、100 に加熱し、そして酢酸エチル中のPd - 1206触媒を、反応容器にシリンジを用いて移した。触媒注入後、MMHFPNBが入っているシリンジポンプを開始し、そして次の所定のスケジュールにしたがってモノマーを反応器に加えた。

40

【0154】

[0139] 20a : 0.140 g / 分を最初の30分間、0.130 g / 分を次の75分間、0.110 g / 分を次の135分間、0.070 g / 分を次の225分間、0.040 g / 分を次の335分間、0.030 g / 分を次の447分間、そして0.049 g / 分を次の601分間。

【0155】

50



[0140] 20b : 0.15 g / 分を最初の30分間、0.120 g / 分を次の80分間、0.110 g / 分を次の150分間、0.090 g / 分を次の240分間、0.070 g / 分を次の350分間、0.060 g / 分を次の465分間、そして0.020 g / 分を次の605分間。

【0156】

[0141] 反応混合物を、反応容器の内容物を100 で20時間保持した後、周囲温度に冷却した。触媒および残留モノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。<sup>19</sup>F - NMR分光法を用いて、ポリマーの組成を決定した。GPC分析を行って、ポリマーの分子量を決定した(表P-20)。

【0157】

10

【表20】

表P-20

実施例	M5	M13	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
20a	48.6, 0.16	12.5, 0.04	0.10, 0.08	0.02, 0.24	82.6	27.5	25	58	1,933	1.11
20b	42.6, 0.14	18.7, 0.06	0.08, 0.07	0.02, 0.20	83.4	27.8	20	60	2,079	1.18

【0158】

20

ポリマー合成実施例P-21(A-B)。GlyMHFPNB(M8)およびBuNB(M14)の重合

[0142] 反応容器に、GlyMHFPNB、全部のBuNBの一部(21aには72重量パーセントおよび21bには86重量パーセント)、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。その容器を密封し、ドライボックス中に入れ、そしてDANFABAを容器に加えた。残りのBuNB(21aには28重量パーセントおよび21bには14重量パーセント)は、反応器に連通しているシリンジポンプに充填する。別個の容器中において、所望量のPd-1206を、酢酸エチルと混合して、1重量パーセントのPd-1206溶液を作り、密封した。最初の容器に、モノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その溶液を、110 に加熱し、そして酢酸エチル中のPd-1206触媒を、反応容器にシリンジを用いて移した。触媒注入後、BuNBが入っているシリンジポンプを開始し、そして次の所定のスケジュールにしたがってモノマーを反応器に加えた。

30

【0159】

[0143] 21a : 0.188 g / 分を最初の4分間、0.125 g / 分を次の26分間、0.083 g / 分を次の25分間、0.075 g / 分を次の35分間、0.025 g / 分を次の65分間、そして0.002 g / 分を次の500分間。

【0160】

[0144] 21b : 0.547 g / 分を最初の4分間、0.282 g / 分を次の10分間、0.263 g / 分を次の16分間、0.160 g / 分を次の25分間、0.094 g / 分を次の35分間、0.031 g / 分を次の65分間、そして0.002 g / 分を次の500分間。

40

【0161】

[0145] 反応混合物を、反応容器の内容物を100 で20時間保持後、周囲温度に冷却した。触媒および残留モノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。GPC分析を行って、ポリマーの分子量を決定した(表P-21)。

【0162】

## 【表 2 1】

表P-2 1

実施例	M8	M14	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
21a	48.7, 0.14	9.0, 0.06	0.12, 0.10	0.24, 0.30	97.8	32.4	30	70	5,530	2.67
21b	60.9, 0.18	11.3, 0.08	0.15, 0.13	0.30, 0.38	122.2	40.7	30	89	5,540	1.59

## 【0 1 6 3】

10

ポリマー合成実施例 P - 2 2 ( A - B )。MM ( MMHF P )<sub>2</sub> NB ( M 1 0 ) の重合 [0146] 反応容器に、MM ( MMHF P )<sub>2</sub> NB、トルエンおよび酢酸エチルを充填し、窒素を散布した。この容器を密封し、ドライボックス中に入れた。固体 Pd - 1 2 0 6 および DANFABA を加えた。その容器を、ドライボックスから取り出し、そしてモノマーのモルパーセントに基づき、窒素を散布済みの所望量のギ酸を加えた。その混合物を、1 0 0 に加熱し且つ 1 6 時間撹拌した。触媒およびモノマーを、反応混合物から除去し、そしてポリマーを、乾燥粉末として得た。テトラヒドロフラン中の溶液としてのポリマーの GPC 分析を行って、分子量を決定した ( 表 P - 2 2 )。

## 【0 1 6 4】

## 【表 2 2】

20

表P-2 2

実施例	M10	Pd-1206	DANFABA	Tol.	EA	FA	収率	M <sub>w</sub>	PDI
22a	4.06, 0.01	0.02, 0.01	0.03, 0.04	4.5	1.5	10	25	6,306	1.26
22b	4.06, 0.01	0.02, 0.01	0.03, 0.04	4.4	1.5	20	25	5,139	1.23

## 【0 1 6 5】

## ポリマー薄膜特性決定

30

[0147] ポリマー薄膜挙動実施例 L - 1。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての HFANB ( M 2 ) ホモポリマーの薄膜挙動

[0148] 表 L - 1 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 2 0 w t % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させ、9 0 で 2 分間焼付けした。表 L - 1 ~ 表 L - 1 0 までの度で測定された水接触角 ( CA )、水滑り角 ( SA )、および水性アルカリ現像剤 ( 0 . 2 6 N TMAH ) 中への溶解速度 ( DR ) を決定した。結果は、表 L - 1 中である。

## 【0 1 6 6】

## 【表 2 3】

40

表L-1

実施例	ポリマー 実施例	M <sub>w</sub>	PDI	CA	SA	DR
L-1a	1a	21,919	2.45	74	23	175 nm/s
L-1b	1b	4,558	1.72	74	18	642 nm/s
L-1c	1c	3,660	1.66	79	16	758 nm/s

## 【0 1 6 7】

50

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 2。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての TFSNB ( M 1 ) ホモポリマーの薄膜挙動

[0149]表 L - 2 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させ、90 で 2 分間焼付けした。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L - 2 中である。

【0168】

【表 24】

表 L-2

実施例	ポリマー 実施例	Mw	PDI	CA	SA	DR
L-2a	2a	16,824	2.40	73	20	1024 nm/s
L-2b	2b	2,860	1.43	78	22	1731 nm/s
L-2c	2c	2,121	1.31	80	22	2254 nm/s

10

【0169】

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 3。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての TFSEtNB (M3) ホモポリマーの薄膜挙動

[0150]表 L - 3 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させ、90 で 2 分間焼付けした。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L - 3 中である。

20

【0170】

【表 25】

表 L-3

実施例	ポリマー 実施例	Mw	PDI	CA	SA	DR
L-3	3	4,472	1.68	85	15	599 nm/s

30

【0171】

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 4。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての MMHFPNB (M5) ホモポリマーの薄膜挙動

[0151]表 L - 4 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液 (実施例 6 a、6 b および 6 c には、20 wt % の 4 - メチルペンタン - 2 - オール) から裸シリコンウェファー上で回転させ、90 で 2 分間焼付けした。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L - 4 中である。

【0172】

【表 2 6】

表 L-4

実施例	ポリマー 実施例	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-4a	4a	13,841	2.81	78	9	805
L-4b	4b	5,247	1.89			1,546
L-4c	5a	3,673	1.49			2,137
L-4d	5b	3,545	1.46	80	10	2,025

10

## 【0173】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-5。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての E M H F P N B (M6) ホモポリマーの薄膜挙動

[0152] 表 L-5 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液（実施例 8 a および 8 b には、20 wt % の 4 - メチルペンタン - 2 - オール）から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L-5 中である。

20

## 【0174】

【表 2 7】

表 L-5

実施例	ポリマー 実施例	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-5a	6a	28,656	3.61	80	5	234
L-5b	6b	18,321	2.94	79	9	492
L-5c	6c	11,106	2.63			523
L-5d	6d	4,504	1.85			1,485
L-5e	6e	3,391	1.54			1,749
L-5f	7a	7,672	1.87			650
L-5g	7b	7,645	1.91	80	5	690

30

## 【0175】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-6。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての B M H F P N B (M7) ホモポリマーの薄膜挙動

[0153] 表 L-6 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液（実施例 10 には、20 wt % の 4 - メチルペンタン - 2 - オール）から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L-6 中である。

40

## 【0176】

【表 28】

表L-6

実施例	ポリマー 実施例	M <sub>w</sub>	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-6a	8a	33,872	3.75	79	5	160
L-6b	8b	25,128	3.29	79	9	204
L-6c	8c	19,699	2.34	77	4	190
L-6d	8d	15,895	2.61	78	9	385
L-6f	9	21,470	2.59	80	6	164

10

## 【0177】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-7。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての G1yMHFPNB(M8)ホモポリマーの薄膜挙動

[0154]表 L-8 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20wt% 溶液（実施例 13a および 13b には、20wt% の 4-メチルペンタン-2-オール）から裸シリコンウェファ上で回転させた。水接触角（CA）、水滑り角（SA）、および水性アルカリ現像剤（0.26N TMAH）中への溶解速度（DR）を決定した。結果は、表 L-7

20

## 【0178】

【表 29】

表L-7

実施例	ポリマー 実施例	M <sub>w</sub>	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-7a	10a	31,820	4.55	85	6	1,031
L-7b	10b	16,011	3.27	86	5	1,176
L-7c	10c	12,084	2.89	86	7	1,609
L-7d	11a	9,950	2.32	86	4	1,755
L-7e	11b	6,580	2.03	86	6	2,767

30

## 【0179】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-8。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての MMHF PNB / FPCNB (M5 / M4) ポリマーの薄膜挙動。（バッチ重合法）

[0155]表 L-9 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20wt% 溶液から裸シリコンウェファ上で回転させた。水接触角（CA）、水滑り角（SA）、および水性アルカリ現像剤（0.26N TMAH）中への溶解速度（DR）を決定した。結果は、表 L-8 中である。

40

## 【0180】

## 【表 3 0】

表 L-8

実施例	ポリマー 実施例	M5/M4 組成	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-8a	12a	84/16	5,795	1.78	85	14	223
L-8b	12b	74/26	4,775	1.63	86	13	39
L-8c	12c	71/29	3,434	1.51	92	15	31

10

## 【0181】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-9。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての EMHF PNB / FPCNB (M6 / M4) ポリマーの薄膜挙動

[0156]表 L-10 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L-9 中である。

## 【0182】

## 【表 3 1】

表 L-9

20

実施例	ポリマー実施例	M6/M4 組成	Mw	PDI	CA	SA	DR
L-9a	13a	79/19	11,917	2.62	89	9	31 nm/s
L-9b	13b	74/26	8,551	2.24	88	8	7 nm/s
L-9c	13c	75/25	7,683	2.10	90	10	8 nm/s

## 【0183】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-10。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての GlyMHF PNB / FPCNB (M8 / M4) ポリマーの薄膜挙動

[0157]表 L-11 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液 (実施例 16c には、20 wt % の 4-メチルペンタン-2-オール) から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L-10 中である。

30

## 【0184】

## 【表 3 2】

表 L-10

40

実施例	ポリマー実施例	M8/M4 組成	Mw	PDI	CA	SA	DR (nm/s)
L-10a	14a	90/10	8,905	2.55	86		997
L-10b	14b	80/20	7,786	2.54	89		599
L-10c	14c	77/23	8,700	2.42	87	7	405

## 【0185】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-11。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としてのホモポリマーの薄膜挙動

50

【0158】表 L - 10 に示されたポリマーを、4 - メチルペンタン - 2 - オール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。薄膜の光学濃度 (OD) を決定した。結果は、表 L - 11 中である。

【0186】

【表 33】

表 L - 11

実施例	ポリマー 実施例	ポリマー	M <sub>w</sub>	PDI	OD (μm <sup>-1</sup> )
L-11a	**	pMMHFPNB	5,750	1.94	0.042
L-11b	**	pEMHFPNB	7,570	1.85	0.052
L-11c	**	pBMHFPNB	21,470	2.59	0.032
L-11d	11-b	pGlyMHFPNB	6,580	1.94	0.109
L-11e	11-a	pGlyMHFPNB	9,950	2.32	0.081

10

\*\* 測定されたホモポリマーは、本明細書中に与えられた代表的手順にしたがって製造した。

【0187】

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 12。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての MMHFPNB / FPCNB (M5 / M4) ポリマーの薄膜挙動。(半バッチ重合法)

20

【0159】表 L - 12 に示されたポリマーを、4 - メチルペンタン - 2 - オール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L - 12 中である。

【0188】

【表 34】

表 L - 12

実施例	ポリマー 実施例	(M5/M4) 組成	M <sub>w</sub>	PDI	CA	SA	DR nm/s
12	15	81/19	4,710	1.49	83	6	169

30

【0189】

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 13。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての GlyMHFPNB / NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (M8 / M13) ポリマーの薄膜挙動。

【0160】表 L - 13 に示されたポリマーを、4 - メチルペンタン - 2 - オール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L - 13 中である。

40

【0190】

【表 35】

表 L - 13

実施例	ポリマー 実施例	(M8/M13) 組成	M <sub>w</sub>	PDI	CA	SA	DR nm/s
L-13a	16a	85/15	2,831	1.23	86	9	1,589
L-13b	16b	80/20	3,218	1.25	88	14	1,277
L-13c	16c	75/25	2,902	1.25	92	18	350

【0191】

50

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 14。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての G1yMHFPNB / FH CNB (M8 / M11) ポリマーの薄膜挙動。

[0161]表 L - 14 に示されたポリマーを、4 - メチルペンタン - 2 - オール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L - 14 中である。

【0192】

【表 36】

表 L - 14

実施例	ポリマー 実施例	(M8/M11) 組成	M <sub>w</sub>	PDI	CA	SA	DR nm/s
L-14a	17a	88/12	7,790	2.02	88	12	348
L-14b	17b	85/15	7,330	1.94	91	12	259
L-14c	17c	82/18	6,920	1.86	93	14	142

10

【0193】

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 15。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての G1yMHFPNB / FOH CNB (M8 / M12) ポリマーの薄膜挙動。

[0162]表 L - 15 に示されたポリマーを、4 - メチルペンタン - 2 - オール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L - 15 中である。

【0194】

【表 37】

表 L - 15

実施例	ポリマー 実施例	(M8/M12) 組成	M <sub>w</sub>	PDI	CA	SA	DR nm/s
L-15a	18a	89/11	12,070	2.71	87	5	383
L-15b	18b	86/14	7,980	2.14	85	9	399
L-15c	18c	81/19	7,300	2.01	86	10	263

20

30

【0195】

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 16。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての MM (MMHFP) 2NB / FH CNB (M10 / M11) ポリマーの薄膜挙動。

[0163]表 L - 16 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA) および水滑り角 (SA) を決定した。結果は、表 L - 16 中である。

【0196】

【表 38】

表 L - 16

実施例	ポリマー 実施例	(M10/M11) 組成	M <sub>w</sub>	PDI	CA	SA
L-16a	19	72/28	5,334	1.23	89	23

40

【0197】

ポリマー薄膜挙動実施例 L - 17。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての MMHFPNB / NBC<sub>4</sub>F<sub>9</sub> (M5 / M13) ポリマーの薄膜挙動。

[0164]表 L - 17 に示されたポリマーを、4 - メチルペンタン - 2 - オール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26 N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L - 17 中である。

50



t % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L-17 中である。

【0198】

【表39】

表L-17

実施例	ポリマー 実施例	(M5/M13) 組成	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s
L-17a	20a	85/15	1,933	1.11	85	6	935
L-17b	20b	76/24	2,079	1.18	90	10	163

10

【0199】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-18。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての G1yMHFPNB/BuNB (M8/M14) ポリマーの薄膜挙動。

[0165] 表 L-17 に示されたポリマーを、4-メチルペンタン-2-オール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L-18 中である。

【0200】

【表40】

表L-18

実施例	ポリマー 実施例	(M8/M14) 組成	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s
L-18a	21a	85/15	5,530	1.67	86	9	1,058
L-18b	21b	79/21	5,540	1.59	86	5	567

20

【0201】

ポリマー薄膜挙動実施例 L-19。浸漬リソグラフィーにおけるトップコート層としての MM(MMHFP)<sub>2</sub>NB (M10) ホモポリマーの薄膜挙動。

[0166] 表 L-16 に示されたポリマーを、イソブタノール中の 20 wt % 溶液から裸シリコンウェファー上で回転させた。水接触角 (CA)、水滑り角 (SA)、および水性アルカリ現像剤 (0.26N TMAH) 中への溶解速度 (DR) を決定した。結果は、表 L-19 中である。

30

【0202】

【表41】

表L-19

実施例	ポリマー 実施例	Mw	PDI	CA	SA	DR nm/s
L-19a	22a	6,306	1.26	81	17	1,061
L-19b	22b	5,139	1.23	81	19	—

40

【0203】

[00101] アルキルスペーサーの包含は、概して、(CA/SA で測定される) 疎水性の増加を与えるということが知られていたが、このような増加は、概して、(DR で測定される) 水性塩基溶解性を犠牲にしていた。例えば、上の表 L-2 および表 L-3 に与えられたデータを比較すると、TSFNB 類似体におけるメチルスペーサーからエチルスペーサーへの増加は、疎水性の増加を引き起こすが、DR は劇的に減少することが理解されうる。

【0204】

[00102] このような作用は、前述のスペーサー残基のいずれにも考えられうるが、意外

50

にも、エーテルスペーサーまたはグリコールスペーサーの包含は、疎水性および水性塩基溶解性を双方とも増加させるということが判明した。例えば、表 L - 1 は、H F A N B ホモポリマー 1 a が、175 nm / 秒の D R を有することを示しているが、エーテル間隔付き M M H F P N B ホモポリマー 4 a (表 L - 4) は、805 nm / 秒の D R を有する。疎水性に関して、1 a は、74 度および 23 度の C A 値および S A 値を有するが、4 a の C A 値および S A 値は、78 度および 9 度である。更に、表 L - 7 は、ホモポリマー 1 a のグリコール間隔付き類似体が、疎水性および水性塩基溶解性の同様の増加を示すということを示している。具体的に、ホモポリマー 7 a (G l y M H F P N B) は、86 度の C A 、5 度の S A および 1176 nm / 秒の D R を有することが判明した。

【0205】

[0167]本開示によるポリマー態様に関して、意外にも、フッ素化側基を含む反復単位の包含は、D R への僅かな作用だけを伴って疎水性を増加させるということが判明した。より具体的に、カルボキシル化フッ素化側鎖状基を含む反復単位は、疎水性を劇的に増加させる。例えば、表 L - 18 は、G l y M H F P N B および非フッ素化 B u N B のポリマー 18 a が、1,058 の D R を有することを示し、表 L - 13 は、G l y M H F P N B およびフッ素化 N B C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> のポリマーが、1589 の D R を有することを示し、表 L - 17 は、M M H F P N B およびフッ素化 N B C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> のポリマー 17 a が、935 の D R を有することを示すが、表 L - 15 は、M M H F P N B およびカルボキシル化フッ素化 F O H C N B のポリマー 15 a が、383 の D R を有することを示す。疎水性に関して、18 a は、86 および 9 の C A 値および S A 値を有し、13 a は、86 および 9 の C A 値および S A 値を有し、そして 17 a は、85 および 6 の C A 値および S A 値を有するが、15 a の C A 値および S A 値は、87 および 5 である。

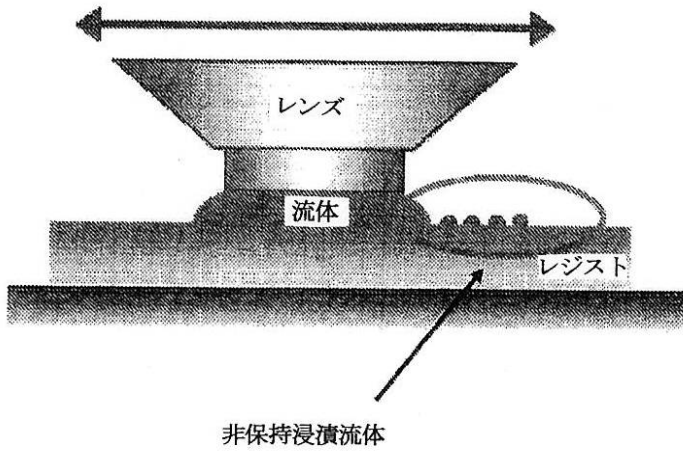
【0206】

[0168]バッチ重合法および半バッチ重合法に関して、半バッチ方法は、疎水性を増加させるということが判明した。例えば、表 L - 8 は、M M H F P N B および F P C N B のポリマー 8 a (バッチ方法) が、85 および 14 の C A 値および S A 値を有することを示すが、表 L - 12 は、同じポリマー (半バッチ方法) が、83 および 6 の C A 値および S A 値を有することを示す。

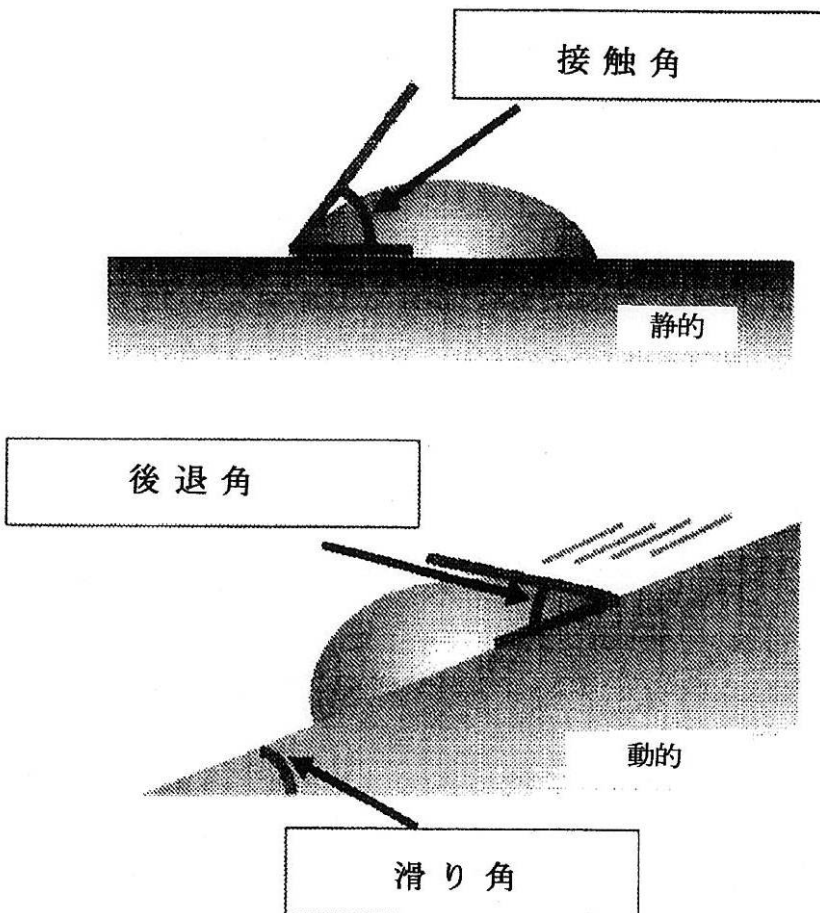
【0207】

[0169]これまでのところ、記載された非自己画像化可能ノルボルネン型ポリマーは、浸漬リソグラフィープロセスのために、浸漬リソグラフィープロセスにおいてホトレジスト層に上層するトップコートを形成するために、このようなポリマーを製造する方法、このようなポリマーを用いた組成物およびこのような組成物を利用する浸漬リソグラフィープロセスのために有用であるということが理解されるはずである。

【図 1】



【図 2】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/031178

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C205/03 C08F24/00 C08F28/06 C08F32/00 C08F232/08  
 C08G61/08 G03C5/00 G03F7/004 G03F7/038 G03F7/039  
 G03F7/11 G03F7/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C08F C08G G03C G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/091523 A2 (PROMERUS LLC [US]; TOKYO OHKA KOGYO CO LTD [JP]; RHODES LARRY F [US];) 31 August 2006 (2006-08-31) paragraph [0001] - paragraph [0106]; claims 1-71; examples -----	1-10
X	US 6 420 503 B1 (JAYARAMAN SAIKUMAR [US] ET AL) 16 July 2002 (2002-07-16) column 1, line 5 - column 23, line 67; claims 1-20; examples -----	1-10
X	WO 2006/091802 A2 (PROMERUS LLC [US]; TOKYO OHKA KOGYO CO LTD [JP]; RHODES LARRY F [US];) 31 August 2006 (2006-08-31) paragraph [0001] - paragraph [0092]; claims 1-71; examples ----- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2011

Date of mailing of the international search report

03/08/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, Rafaël

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/031178

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/234164 A1 (RHODES LARRY F [US] ET AL) 19 October 2006 (2006-10-19) paragraph [0001] - paragraph [0112]; claim 1-; examples -----	1-10
X	US 2006/235174 A1 (RHODES LARRY F [US] ET AL) 19 October 2006 (2006-10-19) paragraph [0001] - paragraph [0198]; claim 1; examples -----	1-10
X	WO 00/46268 A1 (GOODRICH CO B F [US]; IBM [US]; JAYARAMAN SAIKUMAR [US]; VICARI RICAR) 10 August 2000 (2000-08-10) page 1, line 9 - page 39, line 20; claims 1-23; examples -----	1-10
X	WO 2008/014313 A2 (PROMERUS LLC [US]; BELL ANDREW [US]; RAVIKIRAN RAMAKRISHNA [US]; FABRI) 31 January 2008 (2008-01-31) paragraph [0001] - paragraph [0016]; claims 1-5; examples -----	1-10
X	WO 00/46267 A1 (GOODRICH CO B F [US]) 10 August 2000 (2000-08-10) page 1, line 9 - page 39, line 20; claims 1-21; examples -----	1-10
X	KASYAN A O ET AL: "FLUORINATED SULFONAMIDES OF THE NORBORNENE SERIES", RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, CONSULTANTS BUREAU, US, vol. 31, no. 3, 1 January 1995 (1995-01-01), pages 320-327, XP009094657, ISSN: 1070-4280 page 320 - page 327 -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/031178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006091523 A2	31-08-2006	EP 1853972 A2 EP 2031007 A2 JP 2008536956 A JP 2009242797 A KR 20070116610 A KR 20080104392 A	14-11-2007 04-03-2009 11-09-2008 22-10-2009 10-12-2007 02-12-2008
US 6420503 B1	16-07-2002	NONE	
WO 2006091802 A2	31-08-2006	JP 2006291177 A	26-10-2006
US 2006234164 A1	19-10-2006	US 2011065878 A1	17-03-2011
US 2006235174 A1	19-10-2006	NONE	
WO 0046268 A1	10-08-2000	AU 3998000 A	25-08-2000
WO 2008014313 A2	31-01-2008	US 2008027246 A1	31-01-2008
WO 0046267 A1	10-08-2000	AU 2757300 A	25-08-2000

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100092967

弁理士 星野 修

(74)代理人 100122644

弁理士 寺地 拓己

(72)発明者 カンダナラチチ, プラモド

アメリカ合衆国オハイオ州44141, ブラックスヴィル, ウェスト・クロス・クリーク・トレイル 7205

(72)発明者 藤田 一義

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 スミス, スティーヴン

アメリカ合衆国オハイオ州43551, ペリーズバーグ, ヴァリー・ブラフ・ロード 1025, アpartment 13

(72)発明者 ローズ, ラリー・エフ

アメリカ合衆国オハイオ州44224, シルバー・レイク, ヴィンセント・ロード 3036

Fターム(参考) 4J002 BK001 GH00 GP03 GQ05 HA05

4J100 AA02Q AL02Q AR11P AR11Q BA03P BA04P BA20P BA28P BA58P BB18P

CA01 CA04 DA01 DA04 DA36 DA39 JA01 JA38 JA46

5F146 PA19